

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年2月1日 (01.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/07938 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G02B 3/00, 1/10, 3/02, B29C  
39/10, 39/38, C08F 290/06 // B29L 11:00

(MIYAKAWA, Akiko) [JP/JP]. 中村 徹 (NAKA-MURA, Toru) [JP/JP]. 鈴木将史 (SUZUKI, Masahito) [JP/JP]; 〒100-8331 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社 ニコン内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04922

(22) 国際出願日: 2000年7月24日 (24.07.2000)

(74) 代理人: 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.); 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願平11/209345 1999年7月23日 (23.07.1999) JP  
特願平11/271738 1999年9月27日 (27.09.1999) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8331 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮川晶子

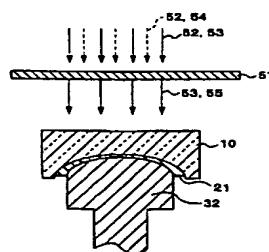
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: RESIN-BOND TYPE OPTICAL ELEMENT, PRODUCTION METHOD THEREFOR AND OPTICAL ARTICLE

(54) 発明の名称: 樹脂接合型光学素子、その製造方法及び光学物品

WO 01/07938 A1



(57) Abstract: A resin-bond type optical element comprising a preform and a resin layer formed on the preform surface and consisting of a photosensitive-resin-composition cured material, wherein the resin layer has (1) a refractive index of at least 1.55, (2) a visible light inner transmittance of at least 95% in a 100 μm thick area, (3) a hygroscopic dimension change rate of up to 0.4%, (4) a durometer hardness of at least HDD 70, (5) a gel percentage of at least 95%, (6) a glass transition temperature of at least 95°C or (7) a shrinkage on curing of up to 7%; a production method for the element, and an optical article provided with the element.

[続葉有]



## (57) 要約:

本発明では、母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、樹脂層が、(1)屈折率1.55以上、(2)可視光内部透過率が100 $\mu\text{m}$ 厚の領域で95%以上、(3)吸湿による寸法変化率が0.4%以下、(4)デュロメータ硬さがHDD70以上、(5)ゲル分率が95%以上、(6)ガラス転移温度が95°C以上、又は、(7)硬化収縮率が7%以下の樹脂接合型光学素子と、該素子の製造方法と、該素子を備える光学物品とが提供される。

## 明細書

樹脂接合型光学素子、その製造方法  
及び  
光学物品

## 技術分野

本発明は、母材表面に形成された樹脂層を有する樹脂接合型光学素子及びその製造方法と、該素子を備える光学部品とに関する。

## 背景技術

現在、様々な分野で光学素子が用いられており、その用途によっては、ガラスのみからなる従来の光学素子では、要求される光学特性等を実現することが困難な場合がある。そこで、母材上に所定形状を有する硬化樹脂層を設けた樹脂接合型光学素子が注目されてきている。

例えば、カメラレンズ等の光学素子を小型化又は軽量化するには、光学系のレンズ構成枚数を減らすことが重要である。レンズの構成枚数を減らすには、複数の球面レンズで構成していた構成部分を1枚の非球面レンズで置き換えることが有効である。

非球面レンズとは、レンズ中心から周辺にかけて曲率が連続的に変化しているレンズの総称である。光学系の一部に非球面レンズを用いると、球面レンズのみで光学系を構成した場合に比べ、収差補正に必要なレンズ枚数を大幅に減らすことができ、光学系の小型化や軽量化を図ることができる。また、非球面レンズを用いれば、球面レンズでは困難な高度の収差補正ができるため、結像性能を向上させることができる。

このように優れた特性を有する非球面レンズが、これまで必ずしも普及しなかった最大の理由として、加工が困難であるという点を挙げることができる。従来の非球面レンズは、レンズの母材にガラスを用い、このガラスを精密研磨することで製造するしかなく、加工コストが高いという問題があった。

しかし、近年になってプラスチックモールド法、ガラスモールド法、複合型非球面法等の樹脂接合型光学素子を製造する技術が相次いで実用化され、非球面レンズをこれらの方法で安価に製造することができるようになったことから、その普及は急速に進んでおり、今日では、カメラレンズ等に広く非球面レンズが使用されるようになってきている。

なお、プラスチックモールド法とは、所望の非球面形状を有する金型に樹脂を注入して成形する方法である。この方法は、生産性が高く安価である。しかし、製造された非球面レンズの屈折率に限界があるのに加え、面精度や信頼性の点でガラスを用いたレンズに劣るという問題点があつ

た。

ガラスモールド法とは、軟化状態にあるガラスブランク材を所望の非球面形状を有する金型で成形する方法である。この方法によれば、量産性と高精度化を実現することが可能である。しかし、使用できるガラスの種類が限られる上、成形温度が相対的に高く、金型に対する負荷が大きいことからこの負荷の低減が課題となっている。

複合型非球面成形法とは、非球面形状を有する金型を行い、球面又は非球面のガラスレンズ上に非球面形状の樹脂層を設ける方法である。この方法は、ガラスレンズの持つ信頼性とプラスチックモールド法の持つ量産性との両方の特性を兼ね備えた製造方法であるといえる。本明細書では、この複合型非球面成形法により製造されたレンズをPAGレンズと呼ぶことにする。従来のPAGレンズは、量産性に優れ、比較的安価であるという特徴を持つが、ガラス製非球面レンズに比べると、設計可能な非球面量に制約があり、また光透過率が低く、環境による光学性能の変化が大きく信頼性に劣る等の問題点を有している。

なお、この複合型非球面成形法に使用する樹脂としては、熱硬化型樹脂、感光性樹脂等が挙げられる。非球面レンズを作製する場合、紫外線硬化樹脂などの感光性樹脂（光反応性樹脂）組成物を母材表面に被着させ、紫外線などの光を照射することにより硬化させて樹脂層を形成する方法が、特に有効である。しかし、感光性樹脂をPAGレンズの樹脂層に用いる場合、特に、非球面量の大きい、すなわち樹脂厚の厚いPAGレンズでは、金型形状が正確に転写でき

ないという問題があり、これが設計上の制約となっている。

また、従来のPAGレンズの光透過率は、ガラスレンズに比べると低く、PAGレンズの採用は、光学系全体の透過率低下を招く恐れがある。このため、1つの光学系に使用できるPAGレンズの枚数は、通常、1～2枚が限度となっている。

また、PAGレンズといった樹脂接合型光学素子は、環境による光学性能の変化が大きく、耐候性に劣るという問題点を有している。耐候性の改善には、樹脂の硬化度（重合度）を上げることが有効であり、そのためには、樹脂をさらに硬化させるために光を多く照射することが有効である。しかし、光の照射量を増加させると、樹脂が黄変して光透過率が低下してしまう。このため、従来の技術では、樹脂接合型光学素子の光透過率の向上と耐候性の向上を両立させることは困難である。

## 発明の開示

本発明は、上述した従来のPAGレンズの問題点、すなわち光学性能や設計上の非球面量の制約、耐候性等を改善し、光透過率（特に可視光内部透過率）の高い、優れた樹脂接合型光学素子を提供することを目的とする。

本発明者等は、従来、透過率等の光学性能が十分でなかったり、また成形が困難であり、高コストな手法でしか製造することができなかつた大きな非球面量を有する非球面

レンズを、容易に作製し、かつ、これによって優れた光学性能を実現するため、様々な観点から鋭意検討してつぎのような事実を見出した。

### 1. 樹脂層の特性

従来の光学性能を損なわずに、従来よりも容易に成形する方法としては、樹脂の屈折率を上げるという方法がある。つまり、より高い屈折率の樹脂を用いることにより、より小さな非球面量で大きな非球面量を持つものと同等の非球面効果を得ることができるようになる。そして、非球面量の小さなレンズの方が非球面量の大きなレンズよりも成形性が優れる。したがって屈折率を高くすることにより成形性が向上することになる。すなわち、非球面形状を変えずに非球面の効果を高めるには、樹脂の屈折率を高めることができ有効である。特に、その屈折率を1.55以上とすると、非球面設計の自由度がより増し、様々な用途に使用できる非球面レンズが得られる。

従来のPAGレンズの樹脂層に用いる樹脂の屈折率は、概ね1.50程度であった。しかし、1.55以上の屈折率を有する樹脂を用いれば、樹脂層の膜厚を従来より薄くすることが可能である。これにより、成形性が増すばかりでなく、使用する樹脂の量も少なくて済み、コストダウンも実現できる。

また、樹脂の屈折率を上げることにより、PAGレンズの透過率が増すことも明らかになった。これは、PAGレンズを構成する樹脂とガラスとの屈折率差が小さくなり、

界面での反射光が減少するためである。したがって、屈折率の高い樹脂を用いることにより、より高い透過性が求められる非球面レンズにも、PAGレンズを用いることが可能になる。このような透過率の高いPAGレンズは光学系全体の透過率向上やフレア防止にも寄与する。

なお、樹脂の光学性能で最も問題になるのは透過率である。一般に樹脂の透過率はガラスに比べて低いため、PAGレンズの透過率はガラスのみで作製した非球面レンズより、透過率は劣ることが多い。樹脂の透過率は、樹脂内部の光の散乱と吸収の二つの要因によって低下する。散乱は、樹脂が均一な組成分布を持たず、場所により屈折率分布ができることや樹脂内部に生じた微細な気泡、あるいは表面の点状欠陥などに起因する。一方、吸収は、樹脂を構成する物質の分子構造自体に由来する場合もあるが、一般には、樹脂の合成過程で混入する不純物やあらかじめ樹脂に添加されている重合禁止剤による吸収、又は光開始剤及びその反応生成物による吸収、又は硬化時の過剰な光照射などが原因であることが多い。

したがって、光の透過率を向上させるには、樹脂の分子構造を吟味した上で、精製により不純物を可能な限り取り除くことが重要である。さらに、重合禁止剤や光開始剤を最適化した組成物を適正な光照射条件により重合することが有効である。

このような配慮により、100 μm厚における内部透過率を95%以上とすると、実用上良好な光学特性を有するPAGレンズを得ることができる。

また、感光性樹脂を用いて金型の非球面形状を転写する工程では、光の照射中に樹脂表面が金型から剥離するという問題がしばしば起こるが、これが樹脂の硬化収縮率と深い関係があることが明らかになった。感光性樹脂を用いた場合に金型形状が正確に転写できないのは、樹脂が硬化する際の硬化収縮によるものである。非球面量又は樹脂層膜厚差が大きいPAGレンズでは、この収縮の影響が特に顕著になる。なお、硬化収縮率は、樹脂の組成によってほぼ決まってしまう値であり、PAGレンズの成形においては、成形性を決定する重要な性質である。

PAGレンズの樹脂層は、最大膜厚と最小膜厚の差が数百 $\mu\text{m}$ 以上あり、今後非球面レンズの使用が拡大するに伴い樹脂層の膜厚差はますます大きくなる傾向にある。この様に複雑な形状を有する樹脂層に光を照射する際、急激な硬化収縮が起こると応力が発生し、金型の形状が正しく転写されなくなるという不具合が生じる。硬化収縮率は、樹脂の硬化前後の比重を測定することにより容易に求めることができる。すなわち、硬化前の比重をa、硬化後の比重をbとすると硬化収縮率は、

$$\{ (b - a) / b \} \times 100 \quad [\%]$$

により算出できる。

そこで、硬化収縮率の異なる樹脂を比較検討し、樹脂の硬化収縮率と形状転写不良発生頻度との関係を詳細に調べた結果、硬化収縮率が7%以下の樹脂では、問題なく非球面形状が成形できることが明らかになった。このような樹脂を用いることにより、より成形性が優れ、製造効率が優

れた非球面レンズを得ることができる。

なお、このように樹脂の硬化収縮率を抑えるには、樹脂をモノマーから構成するのではなく、比較的分子量の大きなオリゴマーも加えることにより、単位重量当たりの官能基数を減らすことが効果的である。

また、耐候性の問題は、樹脂の吸湿率に関係することがわかった。樹脂は、ガラスに比べて一般に吸湿率が大きく、耐熱性も低いために耐候性の点で劣る。そこで、年間を通してPAGレンズの光学性能を追跡したところ、季節的に変動していることがわかった。これは、環境の湿度変化に応じて樹脂が吸湿することが原因であることが明らかになった。高湿度の環境下では、樹脂が水分を吸湿し、体積変化を起こすことにより光学性能が劣化してしまうのである。

そこで、吸湿率の異なる樹脂を比較検討し、実用上許容できる樹脂の特性を求めたところ、吸湿による膜厚変化量を0.4%以下とすることで、湿度変化に対する問題が解決できることを見出した。これにより、変化が激しい使用環境でも使用可能な耐久性の強い非球面レンズが得られるようになる。なお、樹脂の吸湿率を下げるには、分子中のアルキレンオキシやイソシアネート等の親水基の含有量を下げることが有効である。

また、種々の樹脂の耐候性に関して評価したところ、樹脂の重合度が低いと、著しく耐候性が劣り、優れた耐候性を実現するためには、樹脂層の硬化度を上げる必要があるということがわかった。そこで、重合度の指標として、硬化した樹脂を一定の条件下にて溶剤で処理し、溶出した重

量比から求めるゲル分率を測定すると、このゲル分率が 95 % 以上の場合に、実使用上問題のない耐候性が得られ、96 % 以上であることが特に好ましいということが明らかになった。

ゲル分率とは、一定条件下で溶剤に溶出した成分を除いたときの重量変化から求めらる。詳細には、下記の条件で測定される。

すなわち、約 0.5 g の樹脂硬化物をデシケータ中で約 1 日乾燥した後、その質量を精密に計測する。次に、70 °C のメチルエチルケトンに 6 時間浸漬する。なお、この際、2 時間ごとにメチルエチルケトンを新しいものに交換する。6 時間の浸漬が終わった樹脂は、100 °C で 2 時間加熱し、デシケータ中に 1 日放置して乾燥させた後、質量を精密に測定する。ここで、最初の樹脂の質量を c、メチルエチルケトンに浸漬処理をした後の質量を d とすると、ゲル分率は、

$$(d / c) \times 100 \quad [\%]$$

により算出される。

樹脂の耐候性が劣化する原因は、成形後にも未反応の官能基が残っているためである。未反応の官能基は、長期間に亘り、様々な副反応を引き起こし、樹脂の着色の原因となる。その点ゲル分率の高い樹脂は、未反応の官能基が少ない。したがって、耐候性に優れていると考えられる。実使用上、十分な耐候性を付与するためには、上述のように、樹脂のゲル分率が 95 % 以上であることが望ましい。ゲル分率を上げるには、光開始剤の添加量と光照射量を最適化

することが有効である。

さらに、従来のPAGレンズ用樹脂は、ガラス製非球面レンズに比べ、耐擦傷性が低く、レンズの組み立て工程等において取り扱う際に傷が入りやすいという問題があった。デュロメータ硬さがHDD70以上の樹脂を用いることにより、通常の取り扱いにおいて傷は入らないことが見出された。このような樹脂を用いることにより、耐擦傷性の優れた非球面レンズが得られるようになり、傷の入りやすい使用環境での使用に耐え得る非球面レンズが得られるようになり、非球面レンズの応用範囲が広くなる。なお、このように樹脂の硬さを増すには、光開始剤の添加量と光照射条件とを最適化し、樹脂を十分に硬化させることが重要である。また、ビスフェノールA骨格等の固い骨格を有する樹脂を成分に加えることも有効である。

また、PAGレンズの樹脂層の表面には、通常、反射防止膜が施される。反射防止膜は、真空蒸着法などで成膜される。樹脂の耐熱性が低いと、この成膜の際の輻射熱により樹脂が加熱されて膨張し、樹脂より硬いコート層がその形状変化に追随できずに、反射防止膜にクラックが入る場合がある。したがって、PAGレンズに用いる樹脂には、高温でも変形しない性質が求められる。

そこで、ガラス転移点の異なる複数の樹脂について、クラックの入り方を比較検討した結果、ガラス転移点が95°C以上の樹脂では、クラックの発生が抑えられることが明らかになった。そこで、このような特性の樹脂を用いることにより、様々な耐久性に加え、反射防止特性も優れ、

より多彩な使用環境に耐え得る非球面レンズが得られるようになる。ガラス転移点を上げるには、多官能（メタ）アクリレートや多官能ウレタン（メタ）アクリレートを樹脂の構成成分とすることが有効である。なお、ガラス転移温度は、熱分析の一種である TMA (thermomechanical analysis) 法を用い、加熱による寸法変化曲線の変極点として求めることができる。

以上に説明した新たな知見に基づき、本発明では、母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備える光学素子であって、樹脂層がつきの(1)～(7)の特徴のうちの少なくとも一つを具備するものと、この非球面レンズを少なくとも一枚含む光学レンズと、該光学レンズを備える光学物品とが提供される。なお、本発明の非球面レンズにおける樹脂層は、これらの特徴のうち、任意の二以上を兼ね備えていることが望ましい。

- (1) 屈折率が 1.55 以上である。
- (2) 可視光内部透過率が、 $100 \mu\text{m}$  厚の領域で 95 % 以上である。
- (3) 吸湿による寸法変化率が 0.4 % 以下である。
- (4) デュロメータ硬さが H D D 70 以上である。
- (5) ゲル分率が 95 % 以上である。
- (6) ガラス転移温度が 95 °C 以上である。
- (7) 硬化収縮率が 7 % 以下である（すなわち、硬化収縮率が 7 % 以下の樹脂組成物の硬化物である）。

なお、本発明の光学素子が非球面レンズである場合、非

球面形状が凸面側に形成されてもよく、凹面側に形成されてもよい。すなわち、樹脂層が、母材レンズの凹凸どちらの面に形成されていてもよい。

## 2. 樹脂組成物

そこで、上述の各特性を満たすために好適な樹脂について検討したところ、本発明の光学素子における樹脂層としては、

- (A) 多官能(メタ)アクリレート、
- (B) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレート、及び、
- (C) 光重合開始剤

を含む感光性樹脂組成物の硬化物からなるものが好適であることがわかった。(A)～(C)成分は、主成分として含まれることが望ましい。なお、本明細書では、アクリレートとメタクリレートとを総称して「(メタ)アクリレート」と表記する。

本発明の光学素子で使用される樹脂組成物の重合硬化前の粘度は、室温で50000cP以下が望ましい。50000cPを超えると、作業性が悪くなるのに加え、泡の混入による不良が増加する。

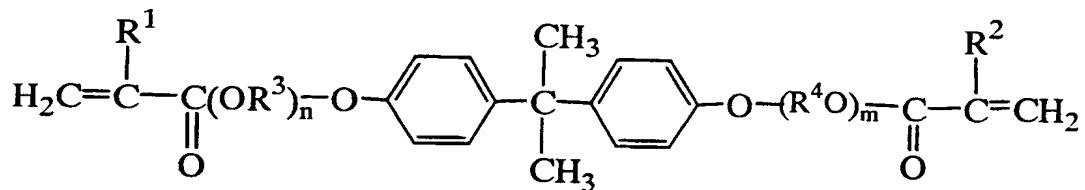
一般に樹脂は、硬化の前後で屈折率が変化する。このため、硬化後に所望の屈折率を得るには、硬化前後における屈折率変化を考慮して、樹脂の組成を決定する必要がある。そこで上述の樹脂組成物について、硬化前後の屈折率変化を詳細に検討した。その結果、硬化前の屈折率が1.52以上である場合に、硬化後の屈折率が1.55以上となる

ことが明らかになった。したがって、本発明における感光性樹脂組成物は、硬化前の屈折率が1.52であることが望ましい。

なお、硬化前の樹脂組成物の屈折率を1.52以上とするためには、(A)成分の多官能(メタ)アクリレート単独の屈折率を1.53以上とするとよい。1.53以上の屈折率を有する多官能(メタ)アクリレートは、1分子中に2個以上のベンゼン環構造を有するものから選択することが好ましい。

本発明に好適な多官能(メタ)アクリレートの具体例としては、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-プロピオネートのジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、2,2'-ジ(ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールのジ(メタ)アクリレート、2,2'-ジ(グリシジルオキシフェニル)プロパンのジ(メタ)アクリル酸付加物等の2官能の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシプロビル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート、トリメット酸のトリ（メタ）アクリレート、トリアリルトリメット酸、トリアリルイソシアヌレート等も、本発明における（A）成分として好適な化合物として挙げられる。本発明者は鋭意研究の結果、（A）成分として下記一般式（1）により表されるジ（メタ）アクリレートが特に望ましいことを見いだした。一般式（1）により表されるジ（メタ）アクリレートの中でも、分子量が1000以下のものは、屈折率が小さいため、より望ましい。



… (1)

（ただし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ水素又はメチル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数が2～4の炭化水素基であり、m及びnはそれぞれ1以上の整数である。）

（A）成分は、1種類の多官能（メタ）アクリレートから構成されていてもよいし、又は2種類以上から構成され

ていてもよい。この（A）成分は、本発明の光学素子で使用される樹脂の屈折率を高くする役割を担っている。そのため、（A）成分の硬化前の屈折率は、1.53以上であることが望ましい。

また、多官能（メタ）アクリレートがベンゼン環を有すると、分子量は大きくなる傾向になるが、分子量が大き過ぎると樹脂の粘性が高くなり過ぎてしまう。一方、一般式（1）においてベンゼン環以外の構造 $(R^3-O)_n$ 及び／又は $(R^4-O)_m$ が大きくなると、粘性が下がるもの、屈折率も下がってしまう。そこで、様々な分子量の多官能（メタ）アクリレートを比較検討した結果、分子量は1000以下が適当であることが明らかになった。

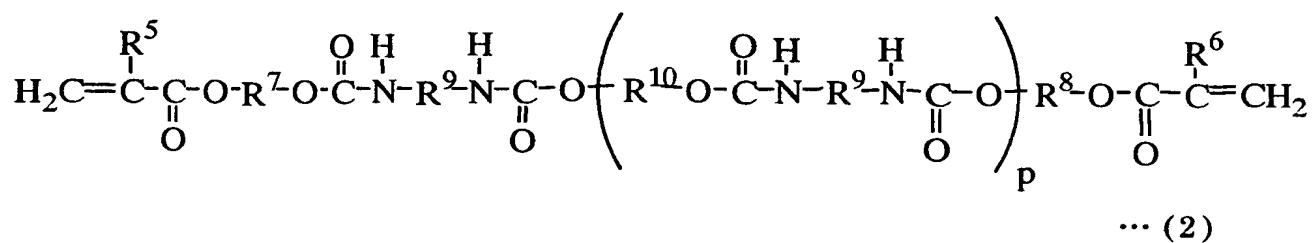
（A）成分は、重量百分率で樹脂の10～95%であることが望ましい。これ以下であると樹脂の屈折率が1.55以下になる場合がある。これ以上含まれると樹脂の耐環境性が低下してしまう。

（B）成分は、多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートである。これは、ジイソシアネートとポリオールとヒドロキシ（メタ）アクリレートを主成分とする化合物である。また、必要に応じてボリエステルジオールを用いてもよい。なお、（B）成分は、1種類の多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートから構成されていてもよいし、また2種類以上から構成されていてもよい。

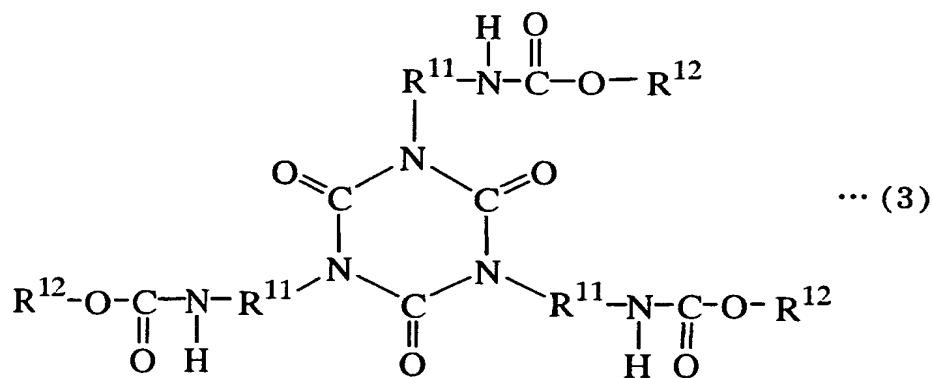
（B）成分の多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートは、一般に屈折率が低いが、混合後の樹脂の屈折率を1.52以上にするためには、多官能ウレタン変性（メタ）ア

クリレート単独の屈折率を 1.48 以上とすることが望ましい。(B) 成分の屈折率が 1.48 以下だと、樹脂層の屈折率が低下してしまう。

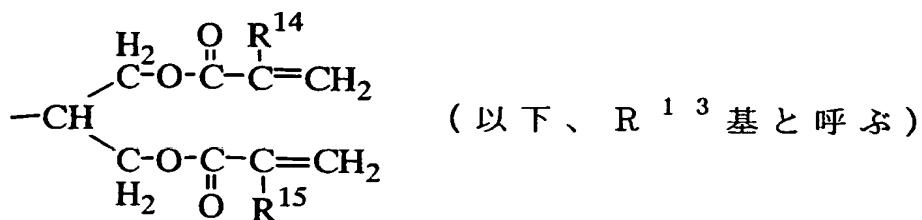
本発明者は鋭意研究の結果、(B) 成分として下記一般式 (2) ~ (4) のいずれかにより表される化合物が特に望ましいことを見出した。



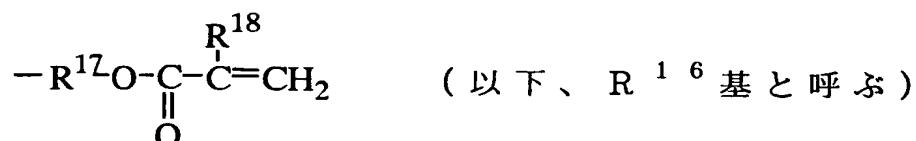
(ただし、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> はそれぞれ水素又はメチル基であり、R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> はそれぞれ炭素数が 1 ~ 10 の炭化水素基であり、R<sup>9</sup> はイソシアネート残基であり、R<sup>10</sup> はポリオール残基又はポリエステル残基であり、p は 0 又は 1 以下の整数である。)



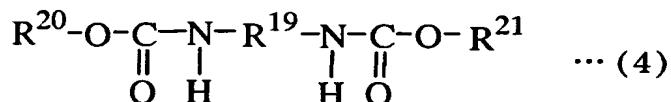
(ただし、R<sup>11</sup> は炭素数が 1 ~ 10 の炭化水素基であり、R<sup>12</sup> は、



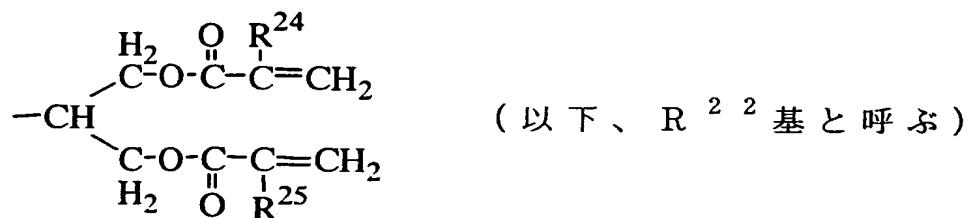
又は



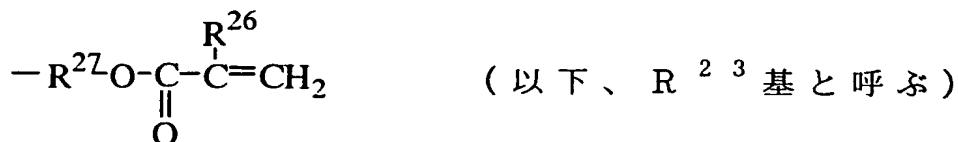
である。ここで、 $\text{R}^{1-4}$ 、 $\text{R}^{1-5}$ 及び $\text{R}^{1-8}$ は、それぞれ水素又はメチル基であり、 $\text{R}^{1-7}$ は炭素数が1～10の炭化水素基である。)



(ただし、 $\text{R}^{1-9}$ は炭素数が1～10の炭化水素基であり、 $\text{R}^{2-0}$ 及び $\text{R}^{2-1}$ は、それぞれ、



又は



である。ここで、 $\text{R}^{2-4}$ 、 $\text{R}^{2-5}$ 及び $\text{R}^{2-6}$ は、それぞれ水素又はメチル基であり、 $\text{R}^{2-7}$ は炭素数が1～10の炭化水素基である。)

一般式(2)式中のR<sup>9</sup>は、(B)成分の屈折率を考慮すると、脂肪環あるいは芳香環を含むことが望ましい。また、一般式(3)のように、イソシアネートの環状3量体に(メタ)アクリレートが結合していてもよい。(3)式及び(4)式の(メタ)アクリレートは、単官能でも多官能でもよい。

(B)成分は、重量百分率で樹脂の5~80%であることが望ましい。これ以下だと樹脂の耐環境性が低下する。また、これ以上含有すると樹脂の粘度が高くなり過ぎて、作業性が悪くなる。

(C)成分の光重合開始剤は、公知の物が使用可能であり、例えば、アセトフェノン系やベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサン系、アシルフオスフィンオキサイド系等の物質を用いることができる。本発明では、光重合開始剤として、これらから選択された1種類を用いてもよく、2種類以上を適宜組み合わせて使用してもよい。必要に応じてさらに光開始助剤を添加することもできる。

(C)成分は、重量百分率で樹脂の0.1~5%であることが望ましい。この範囲であれば、樹脂の特性を低下させずに、適度な硬化速度で硬化できる。

本発明に用いられる感光性樹脂組成物は、上述の成分(A)~(C)に加えて、  
(D) 単官能(メタ)アクリレート、  
(E) 離型剤、  
(F) 硅素化合物、及び  
(G) エポキシ(メタ)アクリレート

のうちから選ばれる 1 種以上の添加剤を含むことが望ましい。

(D) である単官能 (メタ) アクリレートは、一般に他の成分より流動性が高いので、光の照射による重合反応中にも樹脂層内部を流動し、内部応力の発生を抑える効果がある。これとともに、未反応の官能基を減らし、ゲル分率を上げ、光学素子の耐候性を向上させるという効果を有する。したがって、(D) 成分を加えると、成形型の転写精度が増し、より高精度の表面を有する光学素子が得られる。

(D) 成分の具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロベンチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ハロゲン置換フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 $\alpha$ -ナフチル (メタ) アクリレート、 $\beta$ -ナフチル (メタ) アクリレート、ジシクロベンチルオキシエチルアクリレート等が挙げられる。これらの物質は、1 種類を単独で用いてもよく、これらから選択された 2 種類以上を併用してもよい。

(D) 成分は、重量百分率で樹脂の 0.1 ~ 30 % であることが望ましい。この範囲であれば、樹脂の特性を低下させずに、成形時の樹脂の流動性を確保できる。

(E) 成分である離型剤は、光を照射して樹脂を硬化させた後、成形型から樹脂硬化物を離型する際に、離型力を弱めるために用いられる。(E) 成分を添加すると、多数

個の光学素子を成形した後にも、樹脂が成形型に固着して残るのを防ぐことができるようになり、さらに高い面精度を実現できる。

この（E）成分は、公知の物が使用できる。具体例としては、中和性又は非中和性リン酸塩アルコールが挙げられる。（E）成分も、1種類を用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

（F）成分は、珪素化合物であるが、硬化物の表面を平滑にし、耐擦傷性を向上させたり、また、欠陥の発生を抑制する効果を有する。したがって、（F）成分を微量添加すると、樹脂表面の平滑性が増し、耐擦傷性が向上し、さらに高耐久性の光学素子を得ることができる。

本発明では、珪素化合物として幅広い物質を使用することができる。（F）成分として適用可能な化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、又は、主鎖の一部に Si-O 結合を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これら（F）成分の添加量は、0.001重量%以上10重量%以下であることが望ましい。添加量が0.001重量%より少ないと効果が発現せず、10重量%よりも多いと所望の屈折率が得られないばかりでなく、白濁等の外観不良の原因となる。

（G）成分のエポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ基が開裂して生成する水酸基の持つ接着性を適度に樹脂

に付与し、光の照射中に樹脂が成形型から剥離するのを防ぐ効果を付与するものである。したがって、(G)成分であるエポキシ(メタ)アクリレートを適量添加すると、UV照射中の樹脂と成形型との剥離を防ぐことができる。これは、特に非球面量の大きなPAGレンズを成形するときに有効である。

使用するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、特別な制限はないが、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル、1-6ヘキサンジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸又はカルボン酸基を持つモノマーとの付加反応生成物等が使用可能である。

(G)成分の添加量は、1重量%以上30重量%以下であることが望ましい。添加量が1重量%より少ないと効果が発現しない。また、30重量%より多いと、成形型と樹脂の接着力が強過ぎてしまい、離型が困難になる場合がある。

### 3. 露光工程

本発明では、樹脂層の形成に、露光により硬化する感光性樹脂組成物を用いる。樹脂の硬化度を上げることにより耐候性を向上させるためには、硬化時に照射される光エネルギーを多くする必要がある。しかし、従来は、光照射量を増やすにつれ、硬化度は上がるものの、光透過率は低下していた。本発明者らは、樹脂の光透過率と、当該樹脂を

硬化させるために照射した光の波長との関係を調べた結果、照射光波長を 300 nm 以上にすれば、従来より光の照射量を増やして樹脂の硬化度を上げても、従来より光透過率を高くすることができるということを見出した。

そこで本発明では、母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に波長 300 nm 以上の光を照射して硬化させることにより樹脂層を形成する第 1 の露光工程と、樹脂層を離型させる離型工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法が提供される。

また、光の照射は、照射を一度に行ってもよいし、2 回以上照射してもよい。樹脂の硬化度を上げるためにには、離型後の樹脂接合型光学素子に光を追加照射することが有効である。しかし、従来は光照射量の増加によって、硬化度は上がっても光透過率が低下してしまい、好ましくないとされていた。しかし、本発明者らは、この離型後に追加照射する光についても、波長を 300 nm 以上にすれば、照射前に比べて樹脂の硬化度をさらに上げつつ、樹脂の光透過率も照射前に比べて向上させることができることを見出した。

そこで、本発明では、母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させることにより樹脂層を形成する第 1 の露光工程と、樹脂層を離型させる離型工程と、樹脂層に波長 300 nm 以上の光を照射する第 2 の露光工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法が提供される。

この追加照射には、例えば、成形型から離型した複数の

樹脂接合型光学素子を300nm以上の光を照射する光源を備える露光装置内に入れ、複数の樹脂接合型光学素子に一度に追加照射する、という方法を探ることができる。

この露光させる光の波長を300nm以上とすることで樹脂の硬化度が向上し、かつ樹脂の光透過率も向上するという現象の作用機序は明らかではない。しかし、おそらく、300nm以上の光は、樹脂の化学的構造を破壊して吸収を生じさせることなく、樹脂の硬化反応を促進するので、樹脂の硬化度が上がるとともに、これにより樹脂中に含まれる反応開始剤が消費されるため、反応開始剤固有の光吸収が低下することによると推測することができる。

感光性樹脂組成物に光（通常、紫外線が好ましい）を照射して露光させ、硬化させる際に用いられる光源としては、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、ブラックライト、ケミカルランプ等を使用することができる。これらのうち、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ及びケミカルランプは、300nm以上の波長を効率良く発光するため好ましい。また、例えば市販のフィルターなどを用いて、波長が300nm未満の光を遮光することが好ましい。

露光の雰囲気は特に限定されるものではなく、用いる樹脂組成物の特性等に応じて、空气中で行ってもよく、窒素雰囲気中、不活性ガス雰囲気中、又は、真空中で行ってもよい。

また、露光に際して、硬化を促進するため、加熱してもよい。このようにする場合、加熱温度は40°C～130°C

が望ましい。40°C以下では十分な効果が得られない場合があり、130°C以上では樹脂が軟化して所望の樹脂層形状を維持できない場合がある。

本発明では、光の照射を複数回行う場合、同じ光源を用いてもよく、それぞれ異なる光源を用いることもできる。また、1回目の照射は空気中で行い、2回目以降は窒素雰囲気下で行うなど、雰囲気を変えてよい。

また、あらかじめカップリング剤を用いて母材表面にカップリング処理を施しておくことにより、樹脂層を母材に強く密着させることも可能である。

#### 4. 加熱工程

本発明では、樹脂接合型光学素子の製造工程に、樹脂組成物又は樹脂硬化物を加熱する工程を設けることが望ましい。このようにすることで、従来より樹脂の光透過率を向上させ、かつ樹脂の硬化度を上げることにより耐候性も向上させることができる。

この加熱工程は、いつ行ってもよいが、樹脂組成物を光硬化させ、母材ごと金型から離型した後で行うことが望ましい。例えば、金型から離型した複数の樹脂接合型光学素子を一括してオーブンに入れて一度に加熱すれば、生産性よく低コストに加熱工程を実施することができる。

そこで本発明では、

(1) 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する露光工程と、樹脂層を離型させる離型工程と、樹脂層を加熱する加熱工

程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法、及び、

(2) 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物を加熱しつつ、該感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する露光工程と、樹脂層を離型させる離型工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法

が提供される。

なお、加熱により樹脂の光透過率及び硬化度が改善されるという現象の作用機序は明らかではない。しかし、加熱により樹脂のポストキュア（感光性樹脂の硬化が露光後も徐々に進んでいく現象）が促進されることにより硬化度が向上し、また、この加熱工程では露光されることなく硬化反応が進行することから光による樹脂の化学的構造の破壊がなく、逆に硬化時に生じた樹脂層のわずかな吸収源が修復されていくためであると推測される。

この加熱工程における加熱温度は40°C以上130°C以下が望ましい。40°C未満では十分な効果が得られない場合があり、130°Cより高温では樹脂が軟化して所望の樹脂層形状を維持できない場合がある。

また、離型工程と加熱工程の間に、さらに硬化反応を促進し、内部透過率を改善するために、上述した第2の露光工程を設けてよい。

## 5. その他

本発明の樹脂接合型光学素子としては、例えば、レンズ、

プリズム、回折格子などが挙げられるが、本発明は特に非球面レンズに適用した場合、優れた効果を得ることができ、様々な環境で使用され、光学系の小型軽量化と、優れた光学特性とが特に要求される、アナログスチルカメラ、デジタルスチルカメラといったスチルカメラや、ビデオカメラ、又は、それらの交換レンズに、特に適している。

なお、本発明における母材の材質は、加熱工程における加熱によって変形・変質しないものであれば、ガラス、プラスチック等、適宜選択することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るPAGレンズを示す概略図である。

図2は、PAGレンズの製造方法における樹脂組成物供給工程を示す概略図である。

図3は、PAGレンズの製造方法における露光工程を示す概略図である。

図4は、PAGレンズの製造方法における加熱工程を示す概略図である。

図5は、PAGレンズの製造方法における露光工程を示す概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例では、樹脂層への光（紫外線）の照射は、母材側から行い、成形型として金属性の金型を用いた。しかし、本発明はこれに限られるものではなく、例えば成形型としてガラスのような透明材料からなるものを用いてもよい。成形型に光透過性材料を用いる場合、型側からの照射により樹脂組成物を硬化させることができるために、母材は透明でなくてもよい。一方、以下の実施例のように、成形型として金属のような不透明な材料を用いる場合、感光性樹脂組成物に対して母材側から光を照射する必要があるため、母材には光透過性の材料を用いる必要があり、以下の各実施例では、母材としてガラスレンズを用いている。

また、以下の各実施例では、内部透過率として波長 380 nm の値を使用したが、可視光域全体において、内部透過率値の高低の順序は逆転しなかった。

### [実施例 1]

本実施例では、まず、つきの (A) ~ (C) 成分を混合して得られた樹脂組成物（感光性樹脂組成物）を調製した。次に、これをガラス基材上に塗布し、硬化させて樹脂層として、PAG レンズを作製した。

(A) 成分：一般式 (1) において、 $m + n$  が 3 であるジ（メタ）アクリレート 80 重量部

(B) 成分：一般式 (2) のウレタン変性ジ（メタ）アクリレート 19.5 重量部

(C) 成分：アセトフェノン系の光開始剤 0.5 重量部  
この樹脂組成物の硬化前の屈折率は 1.535 であり、  
室温における粘度は 3500 cP であった。

この樹脂組成物をガラス製母型に注入し、高圧水銀灯の光を 2 分間照射し、厚さ 2 mm の直方体の無色透明なブロックを成形した。このブロックを用いて硬化後の屈折率を測定したところ、1.556 であった。また、デュロメータ硬さを測ったところ、HDD 78 であった。

さらに、厚さの異なる成形体の分光透過率データを用いて厚さ 100 μm の内部透過率を算出したところ、波長が 380 nm の光では 97 % の透過率であった。

次に、厚さ 2 mm の成形体を用いてガラス転移温度  $T_g$  を調べた。 $T_g$  は熱分析法の一種である TMA 法を用いて、加熱に伴う寸法変化曲線の変極点として求めた。その結果、 $T_g$  は 97 °C であった。

次に、厚さ 1 mm の成形体を用いて、吸湿前後での寸法変化率を調べた。すなわち、25 °C 50 RH % の環境下で成形体の初期寸法を測定した後、50 °C 90 RH % に設定した恒温恒湿槽内に 24 時間入れ、水分を吸収させた。その後、再び 25 °C 50 RH % の環境下で寸法測定を行い変化率を求めた。その結果、吸湿による寸法変化は、0.35 % であった。

ゲル分率は、以下の様にして求めた。すなわち、約 0.5 g の樹脂硬化物をデシケータ中で約 1 日乾燥した後、その質量を精密に計測した。次に、70 °C のメチルエチルケトンに 6 時間浸漬した。なお、この際、2 時間ごとにメチ

ルエチルケトンを新しいものに交換した。6時間の浸漬が終わった樹脂は、100°Cで2時間加熱し、さらにデシケータ中に1日放置して乾燥させた後、質量を精密に測定した。ここで、最初の樹脂の質量をc、メチルエチルケトンに浸漬処理をした後の質量をdとすると、ゲル分率は、 $(d/c) \times 100 [\%]$ の式から97%と算出された。

硬化収縮率は、硬化前後の比重測定値を用いて算出した。その結果、硬化収縮率は、5.5%であった。

本実施例では、PAGレンズをつきのようにして製造した。まず、図2に示すように、母材ガラス10の凹面に樹脂組成物21を滴下し、図3に示すように、樹脂組成物を滴下した母材ガラス10を反転させて、凸面の非球面金型32に押し付け樹脂組成物21を所望の形状に押し広げた後、高圧水銀灯（不図示）の紫外線33を2分間照射して樹脂組成物21を硬化させた。樹脂組成物21が硬化した後、離型し、図1に示すような、母材ガラス10表面に樹脂層11を有するPAGレンズ12を得た。

なお、本実施例で用いたガラス母材10の直径は40mmであり、樹脂を滴下する面にはあらかじめシランカップリング処理を施すことにより樹脂層11とガラスの密着性を向上させた。

本実施例で得られたPAGレンズ12の樹脂層は、最大厚さが800μm、最小厚さが100μmの大きな非球面形状を有する。このような大きな非球面形状を成形したにもかかわらず、成形中に金型から樹脂が剥離することがなく、樹脂層には所望の非球面形状が正確に転写されていた。

得られた P A G レンズに、真空蒸着法で反射防止膜（不図示）を形成したところ、クラック等の不具合が起きることなく、外観、性能とも良好な P A G レンズが製造できた。この反射防止膜を備える P A G レンズの耐熱試験を行ったところ、70°Cの環境下に24時間放置したが、外観の変化は全く認められなかった。

また、カーボンフェードメータを用いて150時間の耐候性テストを行った。耐候性テスト後の380 nmにおける透過率変化は、100 μm厚の内部透過率換算で0.5%以下であった。これは、実用上全く問題のない値である。

### [実施例2]

本実施例では、樹脂組成物の（B）成分として一般式（3）式のウレタン変性ヘキサ（メタ）アクリレートを用いた以外は実施例1と同様にして、P A G レンズを作製した。

実施例1と同様にして測定した硬化前の樹脂組成物及び硬化後の樹脂の各種物性を、表1に示す。

表 1

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
硬化前	屈折率	1.535	1.531	1.532	1.525	1.529	1.529	1.530
	室温における粘度(cP)	3500	4500	2000	3000	3500	3500	3500
硬化後	屈折率	1.556	1.552	1.556	1.551	1.555	1.555	1.556
	デュロメータ硬さ	HDD78	HDD82	HDD80	HDD80	HDD79	HDD79	HDD80
	透過率(厚さ100μm)	97	98	98	98	98	98	98
	ガラス転移温度(°C)	97	101	100	99	100	100	100
	吸湿による寸法変化(%)	0.35	0.30	0.35	0.30	0.35	0.35	0.35
	ゲル分率(%)	97	98	98	98	98	98	98
	硬化収縮率(%)	5.5	6.0	6.0	5.0	6.0	6.0	6.0

次に、実施例1と同様に非球面金型を用いてPAGレンズを製造したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。

得られた樹脂層表面に、さらに、このPAGレンズに真空蒸着法にて反射防止膜を施したところ、反射防止膜にクラック等の不具合が生じることなく、外観、性能とも良好なPAGレンズが製造できた。この反射防止膜を施したPAGレンズの耐熱試験を行ったところ、70°Cの環境下に24時間放置したが、外観の変化は全く認められなかった。

また、カーボンフェードメータを用いた耐候性テストにおいても、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

### [実施例3]

本実施例では、樹脂組成物の（B）成分として一般式（4）のウレタン変性テトラ（メタ）アクリレートを用いた他は実施例1と同様にして、非球面金型を用いてPAGレンズを作製したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。なお、実施例1と同様にして測定した硬化前の樹脂組成物及び硬化後の樹脂の各種物性は、表1に示した。

得られた樹脂層表面に、さらに、実施例1と同様にして反射防止膜を成膜したところ、実施例1と同様に外観及び性能共に良好なPAGレンズが得られ、その耐熱試験の結果も、実施例1と同様に良好であった。

また、カーボンフェードメータを用いた耐候性テストにおいても、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

### [実施例4]

本実施例では、（A）成分として一般式（1）のジ（メタ）アクリレート80重量部と、（B）成分として一般式（2）のウレタン変性ジ（メタ）アクリレート14.5重量部と、（C）成分としてアセトフェノン系の光開始剤を0.5重量部と、（D）成分としてメチル（メタ）アクリレートを5重量部とを混合して樹脂組成物を調製し、これを用いて樹脂層を形成して、PAGレンズを作製したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。なお、実施例1と同様にして

測定した硬化前の樹脂組成物及び硬化後の樹脂の各種物性は、表1に示した。

得られた樹脂層表面に、さらに、実施例1と同様にして反射防止膜を成膜したところ、実施例1と同様に外観及び性能共に良好なPAGレンズが得られ、その耐熱試験の結果も、実施例1と同様に良好であった。

また、カーボンフェードメータを用いた耐候性テストにおいても、実施例1と同様の良好な結果が得られた。

### [実施例5]

本実施例では、(A)成分として一般式(1)のジ(メタ)アクリレート80重量部と、(B)成分として一般式(2)のウレタン変性ジ(メタ)アクリレート19重量部と、(C)成分としてアセトフェノン系の光開始剤0.5重量部と、(E)成分として非中和性リン酸塩アルコール0.5重量部とを混合して感光性樹脂組成物を調製し、これを用いて実施例1と同様にしてPAGレンズを作製したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。

特に、本実施例の樹脂を用いた場合、実施例1~4に比べて離型性がさらに優れており、多数枚のPAGレンズを連続成形しても、樹脂が金型に付着することなかった。その結果、金型の清掃に要する時間が半分以下となり、製造効率が向上した。

なお、実施例1と同様にして測定した硬化前の樹脂組成物及び硬化後の樹脂の各種物性は、表1に示した。

得られた P A G レンズの樹脂層表面に、さらに、実施例 1 と同様にして反射防止膜を成膜したところ、実施例 1 と同様に外観及び性能共に良好な P A G レンズが得られ、その耐熱試験の結果も、実施例 1 と同様に良好であった。

また、カーボンフェードメータを用いた耐候性テストにおいても、実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

#### [実施例 6]

本実施例では、(A) 成分として一般式(1)のジ(メタ)アクリレート 80 重量部と、(B) 成分として一般式(2)のウレタン変性ジ(メタ)アクリレート 19 重量部と、(C) 成分としてアセトフェノン系の光開始剤 0.5 重量部と、(F) 成分として $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 重量部とを混合して感光性樹脂組成物を調製し、これを用いて実施例 1 と同様に P A G レンズを作製したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されており、本実施例の P A G レンズの樹脂表面を顕微鏡で観察したところ、非常に滑らかであった。また、実施例 1 ~ 5 の P A G レンズでは、表面に直径数  $\mu m$  以下の微小欠陥がわずかに存在していたが、本実施例の P A G レンズには、そのような欠陥は全く観察されなかった。

なお、実施例 1 と同様にして測定した硬化前の樹脂組成物及び硬化後の樹脂の各種物性は、表 1 に示した。

得られた樹脂層表面に、さらに、実施例 1 と同様にして反射防止膜を成膜したところ、実施例 1 と同様に外観及び

性能共に良好な P A G レンズが得られ、その耐熱試験の結果も、実施例 1 と同様に良好であった。

また、カーボンフェードメータを用いた耐候性テストにおいても、実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

### [実施例 7 ]

本実施例では、(A) 成分として一般式(1)のジ(メタ)アクリレート 70 重量部と、(B) 成分として一般式(2)のウレタン変性ジ(メタ)アクリレート 19 重量部と、(C) 成分としてアセトフェノン系の光開始剤 0.5 重量部と、(G) 成分としてビスフェノール A 型エポキシアクリレート 10.5 重量部とを混合して感光性樹脂組成物を調製し、これを用いて実施例 1 と同様に P A G レンズを作製したところ、成形中に金型から剥離することなく、所望の非球面形状が正確に転写されていた。なお、実施例 1 と同様にして測定した硬化前の樹脂組成物及び硬化後の樹脂の各種物性は、表 1 に示した。

さらに、最大樹脂厚と最小樹脂厚の差が 900  $\mu\text{m}$  という大きな非球面金型を用いて P A G レンズを連続 50 枚成形してみたところ、成形不良は全く起きなかった。なお、実施例 1 ~ 6 の樹脂を用いて同様のテストを行ったところ、実施例 1 ~ 6 で製造されたレンズも実用上問題ないレベルではあるものの、それぞれ 50 枚中 1 ~ 2 枚の頻度で、紫外線の照射中に金型から剥離するという成形不良が発生し、本実施例の樹脂が特に優れていることがわかった。

なお、実施例 1 と同様にして測定した硬化前の樹脂組成

物及び硬化後の樹脂の各種物性は、表 1 に示した。

得られた樹脂層表面に、さらに、実施例 1 と同様にして反射防止膜を成膜したところ、実施例 1 と同様に外観及び性能共に良好な P A G レンズが得られ、その耐熱試験の結果も、実施例 1 と同様に良好であった。

また、カーボンフェードメータを用いた耐候性テストにおいても、実施例 1 と同様の良好な結果が得られた。

#### [ 実施例 8 ]

本実施例では、実施例 1 と同様の感光性樹脂組成物を用い、直径 40 mm のガラス製レンズを母材として P A G レンズを製造した。

すなわち、あらかじめシランカップリング処理を施して樹脂との密着性を向上させた母材ガラス 10 の凹面に、実施例 1 と同様の樹脂組成物 21 を滴下し、母材ガラス 10 を反転させて凸面の非球面金型 32 に押し付け樹脂組成物 21 を所望の形状に押し広げた後、高圧水銀灯（不図示）の紫外線 33 を照射して樹脂組成物を硬化させ、金型 32 から離型させて P A G レンズを得た。

なお、露光に際して、感度中心 365 nm のアイグラフィクス社製照度計で照射光を計測したところ、照射エネルギーは 1800 mJ / cm<sup>2</sup> であった。また、露光に際しては、図 4 に示すように、母材ガラス 10 、赤外線ランプにより赤外線 41 を照射し、樹脂組成物 21 及び金型 32 の全体を 60 °C に加熱した。

得られた P A G レンズは、実施例 1 と同様に良好な光学

特性及び耐候性を有していた。なお、樹脂層の厚さが異なるPAGレンズを本実施例と同様の方法により複数作製してそれぞれ分光透過率を測定し、その結果から厚さ100μmの内部透過率を算出したところ、98%であった。また、本実施例と同様にして樹脂組成物を硬化させて得られた樹脂硬化物のゲル分率を、実施例1と同様にして求めたところ、98%であった。結果を表2に示す。

この結果から、樹脂接合型光学素子の製造工程に加熱工程を導入することで、樹脂層の光透過率を向上させることができ、さらにゲル分率も上げることができるということわかった。

表 2

			実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
露光工程	1回目 (離型前)	照射光の波長 照射光エネルギー (mJ/cm <sup>2</sup> ) 露光時の加熱	選択せず 1800 あり	選択せず 1800 なし	300nm以上 3000 なし	選択せず 1800 なし
	2回目 (離型後)	照射光の波長 照射光エネルギー (mJ/cm <sup>2</sup> ) 露光時の加熱	300nm以上			
			実施せず	実施せず	実施せず	3000 なし
加熱工程		硬化後の加熱	なし	あり	なし	なし
内部透過率(%)			98	98	98	98
ゲル分率(%)			98	98	98	98

### [実施例 9]

実施例 8 と同様にして P A G レンズを作製した。ただし、本実施例では、露光時には加熱せず、金型から離型させた後、オープンに入れて 70 °C で 24 時間加熱した。

得られた P A G レンズは、実施例 8 と同様に良好な光学特性及び耐候性を有していた。なお、本実施例の P A G レンズ及び樹脂硬化物について、実施例 8 と同様にして求めた内部透過率及びゲル分率は、いずれも 98 % であった。結果を表 2 に示す。

### [実施例 10]

実施例 8 と同様にして P A G レンズを作製した。ただし、本実施例では、露光時に加熱せず、露光に際して、図 5 に示すように、高圧水銀灯（不図示）に H O Y A （株）製紫外線透過フィルター「UV-32」51 を設置し、光源からの光 52 のうち波長 300 nm 未満の光 54 を遮断して、波長 300 nm 以上の光 53 のみが照射光 55 となるようにした。この照射光 55 を実施例 8 と同様にして計測したところ、その照射エネルギーは 3000 mJ / cm<sup>2</sup> であった。

得られた P A G レンズは、実施例 8 と同様に良好な光学特性及び耐候性を有していた。なお、本実施例の P A G レンズ及び樹脂硬化物について、実施例 8 と同様にして求めた内部透過率及びゲル分率は、いずれも 98 % であった。結果を表 2 に示す。

この結果から、樹脂層を硬化する際に用いる光の波長を

300 nm 以上にすることで、従来よりも照射光のエネルギーを高くして樹脂層のゲル分率を上げることができ、さらに樹脂層の光透過率も向上させることができるということがわかった。

### [実施例 11]

実施例 8 と同様にして PAG レンズを作製した。ただし、本実施例では、露光時に加熱せず、金型から離型させた後、大型の紫外線照射装置に入れ、高圧水銀灯により、さらに光を追加照射して 2 回目の露光処理を行った。この追加照射に際しては、高圧水銀灯に HOYA (株) 製紫外線透過フィルター「UV-32」を設置し、波長 300 nm 以上の光のみが照射されるようにした。追加照射における照射光を、感度中心 365 nm のアイグラフィクス社製照度計で計測したところ、その照射エネルギーは 3000 mJ/cm<sup>2</sup> であった。

得られた PAG レンズは、実施例 8 と同様に良好な光学特性及び耐候性を有していた。なお、本実施例の PAG レンズ及び樹脂硬化物について、実施例 8 と同様にして求めた内部透過率及びゲル分率は、いずれも 98 % であった。結果を表 2 に示す。

この結果から、離型後に波長が 300 nm 以上の光を追加照射することで、樹脂層の光透過率を向上させることができ、さらにゲル分率も上げることができるということがわかった。

### [実施例 12]

実施例 11 と同様にして PAG レンズを作製した。ただし、本実施例では、1 回目の露光に際しても、実施例 10 と同様に高圧水銀灯（不図示）に紫外線透過フィルター 51 を設置し、照射光 55 を波長 300 nm 以上の光 53 のみとした。この照射光 55 を実施例 8 と同様にして計測したところ、その照射エネルギーは 1800 mJ/cm<sup>2</sup> であった。

得られた PAG レンズは、実施例 8 と同様に良好な光学特性及び耐候性を有していた。なお、本実施例の PAG レンズ及び樹脂硬化物について、実施例 8 と同様にして求めた内部透過率及びゲル分率は、いずれも 98 % であった。結果を表 3 に示す。

この結果から、樹脂層を硬化する際に用いる光の波長を 300 nm 以上し、離型後に波長が 300 nm 以上の光を追加照射することで、樹脂層の光透過率を向上させることができ、さらにゲル分率も上げることができるということわかった。

表 3

			実施例12	実施例13	実施例14
露光工程	1回目 (離型前)	照射光の波長 照射光エネルギー (mJ/cm <sup>2</sup> ) 露光時の加熱	300nm以上 1800 なし	300nm以上 1800 なし	選択せず 1800 なし
	2回目 (離型後)	照射光の波長 照射光エネルギー (mJ/cm <sup>2</sup> ) 露光時の加熱	300nm以上 3000 なし	300nm以上 3000 なし	選択せず 3000 なし
	加熱工程	硬化後の加熱	なし	あり	なし
	内部透過率(%)		98	98	91
ゲル分率(%)			98	98	98

## [ 実 施 例 1 3 ]

実施例12と同様にしてPAGレンズを作製した。ただし、本実施例では、2回目の露光の後、さらにオープンに入れて70℃で24時間加熱した。

得られたPAGレンズは、実施例8と同様に良好な光学特性及び耐候性を有していた。なお、本実施例のPAGレンズ及び樹脂硬化物について、実施例8と同様にして求めた内部透過率及びゲル分率は、いずれも98%であった。結果を表3に示す。

この結果から、樹脂接合型光学素子の製造工程に加熱工

程を導入し、樹脂層を硬化する際に用いる光の波長を300 nm以上し、離型後に波長が300 nm以上の光を追加照射することで、樹脂層の光透過率を向上させることができ、さらにゲル分率も上げることができるということがわかった。

#### [実施例14]

実施例11と同様にしてPAGレンズを作製した。ただし、本実施例では、2回目の露光に際しても高圧水銀灯（不図示）に紫外線透過フィルター51を設置せず、照射光の波長を選択しなかった。

得られたPAGレンズは、実施例8と同様に、実用上問題ない光学特性及び耐候性を有していた。なお、本実施例のPAGレンズ及び樹脂硬化物について、実施例8と同様にして求めた内部透過率及びゲル分率を表3に示す。本実施例では、離型後に追加照射する光に300 nm未満の光が含まれていたことにより、実施例11の結果に比べて、樹脂層のゲル分率は98%と変わらなかったが、内部透過率は91%と低かった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、樹脂層の光透過率が高く、さらに耐候性にも優れた樹脂接合型光学素子を提供できる。したがって、樹脂接合型光学素子の光学性能や信頼性を向上させることができる。これにより、1つの光学系に今ま

でより多くの樹脂接合型光学素子を搭載できる。

また、本発明の光学素子では、樹脂層に使用される樹脂の硬化後の屈折率が1.55以上であるので、母材の屈折率が高くなつても、母材と樹脂層との界面の反射が大きくなることはない。したがつて、干渉縞等の光学特性の優れた光学素子が得られる。また、樹脂層の屈折率が1.55以上であるため、従来のような低屈折の樹脂を使用する場合に比べて、樹脂層の厚さを薄くすることができる。したがつて、本発明によれば、従来よりも優れた光学性能を備える光学素子が容易に得られる。

本発明によれば、例えば透過率が向上したことにより、明るい光学素子を得ることができ、本発明をPAGレンズに適用すれば、従来のレンズでは困難だった鮮明な像を得ることができる。

また、本発明によれば、樹脂層を薄く形成することができ、最大膜厚値と最小膜厚値との差を小さくすることができるので、樹脂複合型光学素子の成形性が向上する。したがつて、不良品の発生率を低減できるので、製造効率が向上する。

本発明では、樹脂複合型光学素子の樹脂厚を従来より薄く形成できるのに加え、吸湿率が低い樹脂を用いるため、高湿度の環境下でも膜の形状の経時変化が少ないとから、長期間、高い性能の維持が可能な光学素子が得られる。

また、本発明をPAGレンズに適用した場合、従来よりも高い屈折率が実現できるため、複数のレンズの組み合わせからなるレンズ群のレンズの枚数を減らすことができる。

これにより、光学部品の軽量化やコストの低減が実現できる。

さらに、本発明の光学素子において樹脂層に用いる樹脂は、従来使用されていたものよりも光の透過率が高く、また吸湿による寸法変化が小さく、さらにゲル分率が高く、またガラス転移温度が高く、硬化収縮率が小さいことから、従来では成形不可能であった様な大きな非球面量を有するPAGレンズも容易に成形することができる。

さらに、光の透過率や吸湿率、硬化収縮率等の特性により、樹脂厚が厚くても優れた光学性能を備えた光学素子を製造できる。

さらに本発明によれば、ゲル分率や吸湿率、ガラス転移温度が特定の値である樹脂を用いることより、耐環境特性にも優れた光学素子を提供することができる。

以上の点から、本発明の光学素子は、様々な環境で使用され、光学系の小型軽量化と、優れた光学特性とが特に要求される、アナログスチルカメラ、デジタルスチルカメラといったスチルカメラや、ビデオカメラ、又は、それらの交換レンズに、特に適している。

## 請求の範囲

1. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層の屈折率が 1.55 以上である光学素子。
  
2. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層の可視光内部透過率が、100 μm 厚の領域で 95 % 以上である光学素子。
  
3. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層の吸湿による寸法変化率が 0.4 % 以下である光学素子。
  
4. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層のデュロメータ硬さが H D D 70 以上である光学素子。
  
5. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層のゲル分率が 95 % 以上である光学素子。
  
6. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成

物の硬化物からなる樹脂層とを備え、

前記樹脂層のガラス転移温度が95°C以上である光学素子。

7. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、

前記感光性樹脂組成物が硬化収縮率7%以下である光学素子。

8. 前記樹脂組成物は、

- (A) 多官能(メタ)アクリレートと、
- (B) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートと、
- (C) 光重合開始剤と

を含む、請求項1～7のいずれかに記載の光学素子。

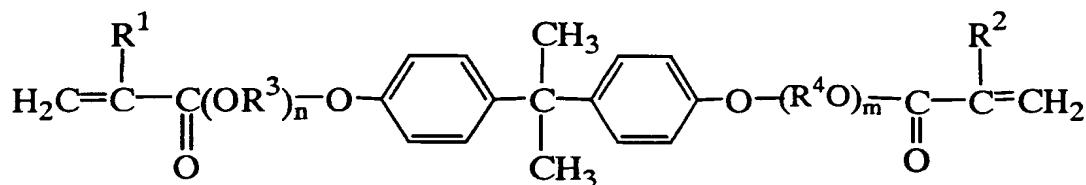
9. 前記樹脂組成物の重合硬化前の屈折率は、1.52以上である請求項1～8のいずれかに記載の光学素子。

10. 前記多官能(メタ)アクリレートの重合硬化前の屈折率は、1.53以上である請求項8に記載の光学素子。

11. 前記多官能(メタ)アクリレートは、1分子中に2個以上のベンゼン環構造を有することを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の光学素子。

12. 前記樹脂組成物は、前記多官能(メタ)アクリレ

ートの少なくとも一部として、下記一般式（1）により表されるジ（メタ）アクリレートを含む、請求項8～11のいずれかに記載の光学素子。



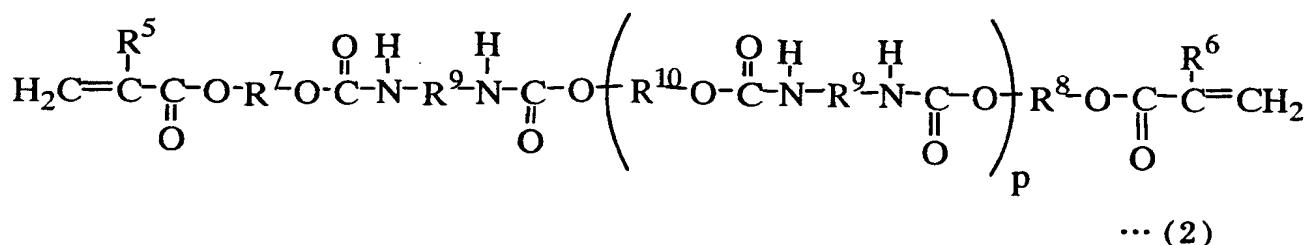
…(1)

（ただし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ水素又はメチル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数が2～4の炭化水素基であり、m及びnはそれぞれ1以上の整数である。）

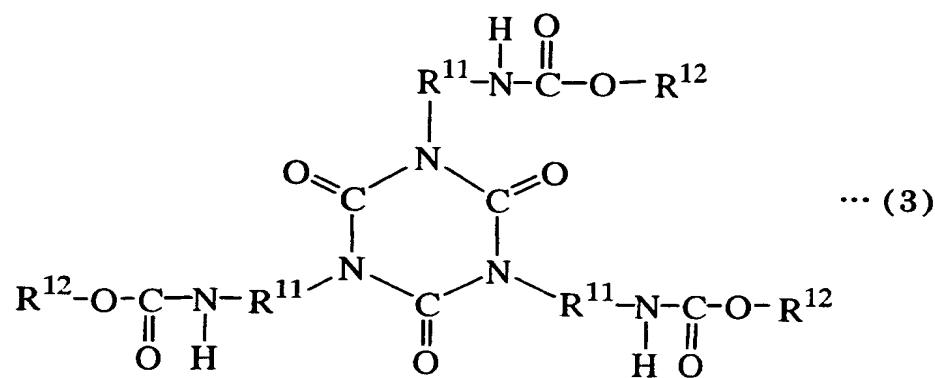
13. 前記多官能（メタ）アクリレートの重合硬化前の分子量は、1000以下である請求項8～12のいずれかに記載の光学素子。

14. 前記多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートの重合硬化前の屈折率が1.48以上である、請求項8に記載の光学素子。

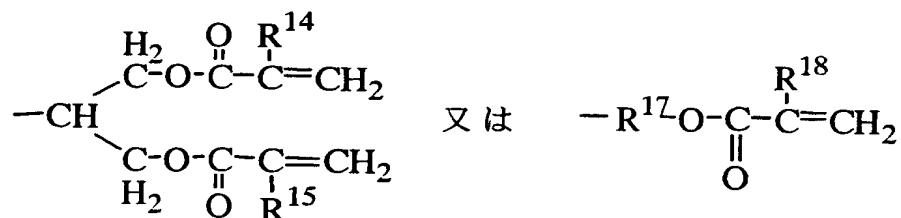
15. 前記多官能ウレタン変性（メタ）アクリレートは、下記一般式（2）～（4）のいずれかにより表される化合物の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項8～14のいずれかに記載の光学素子。



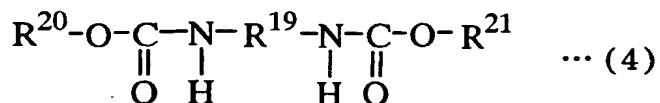
(ただし、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はそれぞれ水素又はメチル基であり、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ炭素数が1～10の炭化水素基であり、R<sup>9</sup>はイソシアネート残基であり、R<sup>10</sup>はポリオール残基又はポリエステル残基であり、pは0又は10以下の整数である。)



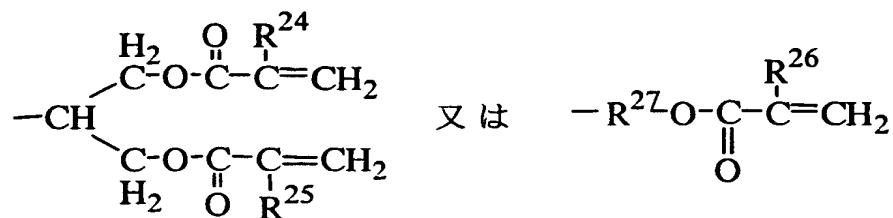
(ただし、 $R^{1-1}$  は炭素数が 1 ~ 10 の炭化水素基であり、 $R^{1-2}$  は、



である。ここで、 $R^{1-4}$ 、 $R^{1-5}$ 及び $R^{1-8}$ は、それぞれ水素又はメチル基であり、 $R^{1-7}$ は炭素数が1～10の炭化水素基である。)



(ただし、 $\text{R}^{19}$  は炭素数が 1 ~ 10 の炭化水素基であり、 $\text{R}^{20}$  及び  $\text{R}^{21}$  は、それぞれ、



である。ここで、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$  及び  $\text{R}^{26}$  は、それぞれ水素又はメチル基であり、 $\text{R}^{27}$  は炭素数が 1 ~ 10 の炭化水素基である。)

16. 請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の光学素子を備える光学物品。

17. 前記光学素子はレンズであり、

前記光学物品はスチルカメラである請求項 16 記載の光学物品。

18. 前記光学素子はレンズであり、

前記光学物品はビデオカメラである請求項 16 記載の光学物品。

19. 前記光学素子はレンズであり、

前記光学物品は交換レンズである請求項 16 記載の光学物品。

20. 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する第1の露光工程と、

前記樹脂層を離型させる離型工程と、

前記樹脂層を加熱する加熱工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法。

21. 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物を加熱しつつ、該感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する第1の露光工程と、

前記樹脂層を離型させる離型工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法。

22. 前記露光工程における加熱の温度は、40°C以上130°C以下である、請求項21記載の製造方法。

23. 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に波長300nm以上の光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する第1の露光工程と、

前記樹脂層を離型させる離型工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法。

24. 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する第1の露光工程と、

前記樹脂層を離型させる離型工程と、  
前記樹脂層に波長300nm以上の光を照射する第2の  
露光工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造  
方法。

25. 前記離型工程の後に、

前記樹脂層に波長300nm以上の光を照射する第2の  
露光工程をさらに備える、請求項20, 21及び23のい  
ずれかに記載の樹脂接合型光学素子の製造方法。

26. 前記波長300nm以上の光の照射のうちの少なく  
ともいすれかは、光源からの光のうち波長300nm未満  
の光を遮断して行われる、請求項23～25のいずれかに  
記載の製造方法。

27. 前記離型工程の後に、

前記樹脂層を加熱する加熱工程をさらに備える、請求項  
21又は23のいずれかに記載の製造方法。

28. 前記第2の露光工程の後に、

前記樹脂層を加熱する加熱工程をさらに備える、請求項  
24記載の製造方法。

29. 前記加熱工程における加熱の温度は、40°C以上1  
30°C以下である、請求項20、27及び28のいずれか  
に記載の製造方法。

3 0 . 前記樹脂組成物は、

- ( A ) 多官能(メタ)アクリレートと、
- ( B ) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートと、
- ( C ) 光重合開始剤と

を含む、請求項 2 0 , 2 1 , 2 3 及び 2 4 のいずれかに記載の製造方法。

1/2

図1

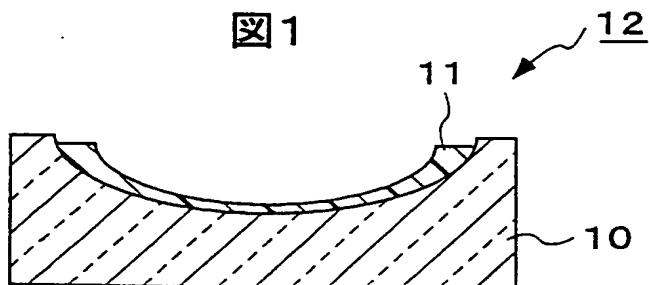


図2

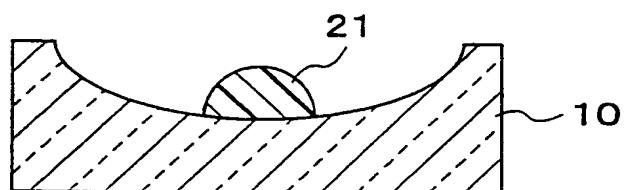
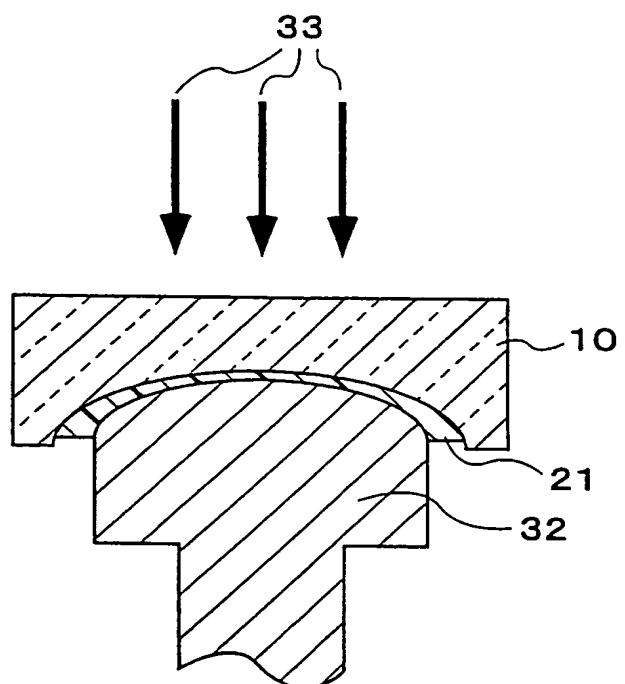


図3





2/2

図4

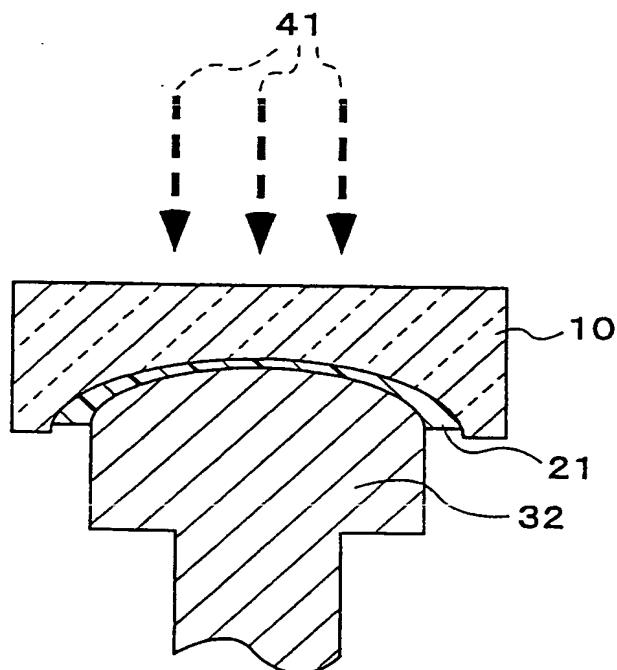
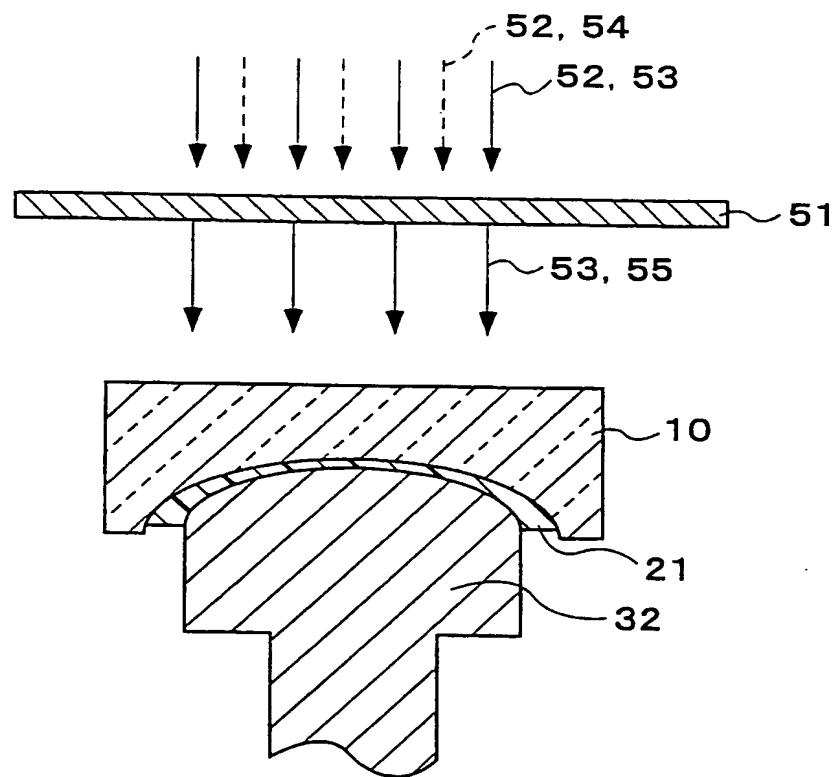


図5





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N.

PCT/JP00/04922

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06, B29L11:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06, B29L11:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-149041, A (Olympus Optical Company Limited), 22 May, 1992 (22.05.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP, 4-294302, A (Olympus Optical Company Limited), 19 October, 1992 (19.10.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP, 10-309726, A (Olympus Optical Company Limited), 24 November, 1998 (24.11.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-30
X	JP, 62-258401, A (Canon Inc.), 10 November, 1987 (10.11.87), Full text	3, 7, 8, 16-20 23, 30
Y	Full text  (Family: none)	1, 2, 4-6, 9 10-15, 21, 22 24-29
	JP, 63-47702, A (Canon Inc.),	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
17 October, 2000 (17.10.00)Date of mailing of the international search report  
24 October, 2000 (24.10.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone N.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N.

PCT/JP00/04922

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	29 February, 1988 (29.02.88), Full text; all drawings	5, 7, 16-20, 30 1-4, 6, 8-15
Y	Full text; all drawings	23-25
A	Full text; all drawings (Family: none)	21, 22, 26-29
A	EP, 708164, A2 (SEIKO EPSON CORP), 24 April, 1996 (24.04.96), Full text	1-30
A	& JP, 8-169918, A	
A	Full text & US, 5683628, A	1-30

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06 //B29L11:00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06 //B29L11:00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-149041, A (オリンパス光学工業株式会社) 22. 5月. 1992 (22. 05. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-30
A	JP, 4-294302, A (オリンパス光学工業株式会社) 19. 10月. 1992 (19. 10. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-30

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

17. 10. 00

## 国際調査報告の発送日

24.10.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

横井 康真



2V 9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-309726, A (オリンパス光学工業株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-30
X	JP, 62-258401, A (キヤノン株式会社) 10. 11月. 1987 (10. 11. 87) 全文	3, 7, 8, 16-20 23, 30
Y	"  (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9 10-15, 21, 22 24-29
X	JP, 63-47702, A (キヤノン株式会社) 29. 2月. 1988 (29. 2. 88) 全文、全図	5, 7, 16-20, 30
Y	"	1-4, 6, 8-15 23-25
A	" (ファミリーなし)	21, 22, 26-29
A	EP, 708164, A2 (SEIKO EPSON CORP) 24. 4月. 1996 (24. 04. 96) 全文	1-30
A	& JP, 8-169918, A 全文	1-30
	& US, 5683628, A	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04922

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06, B29L11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. Cl' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06, B29L11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-149041, A (Olympus Optical Company Limited), 22 May, 1992 (22.05.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP, 4-294302, A (Olympus Optical Company Limited), 19 October, 1992 (19.10.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-30
A	JP, 10-309726, A (Olympus Optical Company Limited), 24 November, 1998 (24.11.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-30
X	JP, 52-258401, A (Canon Inc.), 10 November, 1987 (10.11.87). Full text	3, 7, 8, 16-20 23, 30
Y	Full text.  (Family: none)	1, 2, 4-6, 9 10-15, 21, 22 24-29
	JP, 63-47702, A (Canon Inc.),	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "C" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the inventive document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "H" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 October, 2000 (17.10.00)Date of mailing of the international search report  
24 October, 2000 (24.10.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04922

## C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	29 February, 1988 (29.02.88). Full text; all drawings	5, 7, 16-20, 30 1-4, 6, 8-15
V	Full text; all drawings	23-25
A	Full text; all drawings (Family: none)	21, 22, 26-29
A	EP, 708164, A2 (SEIKO EPSON CORP), 24 April, 1996 (24.04.96), Full text	1-30
A	& JP, 6-169918, A Full text	1-30
	& US, 5683628, A	



# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## **NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 06 April 2001 (06.04.01)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/JP00/04922	Applicant's or agent's file reference NK155201
International filing date (day/month/year) 24 July 2000 (24.07.00)	Priority date (day/month/year) 23 July 1999 (23.07.99)
Applicant	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

09 February 2001 (09.02.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election  was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p><b>The International Bureau of WIPO</b>  <b>34, chemin des Colombettes</b>  <b>1211 Geneva 20, Switzerland</b></p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p><b>Authorized officer</b></p> <p><b>Kiwa Mpay</b></p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--



67

## 特許協力条約

PCT

## 国際予備審査報告

RECD 31 OCT 2001

PCT

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 NK155201	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPOO/04922	国際出願日 (日.月.年) 24.07.00	優先日 (日.月.年) 23.07.99
国際特許分類 (IPC) Int. C1' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10, B29C39/38, C08F290/06 // B29L11:00		
出願人（氏名又は名称） 株式会社ニコン		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 7 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I  国際予備審査報告の基礎
- II  優先権
- III  新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV  発明の単一性の欠如
- V  PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI  ある種の引用文献
- VII  国際出願の不備
- VIII  国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.02.01	国際予備審査報告を作成した日 16.10.01
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 横井 康真 電話番号 03-3581-1101 内線 3271
	2V 9611



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

出願時の国際出願書類

明細書 第 1-13, 15-44 ページ、  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書 第 14 ページ、

出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
16.07.01 付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 1-4, 6, 8-22 項、  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、  
請求の範囲 第 5, 7, 31-40 項、

出願時に提出されたもの  
PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
15.02.01 付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 1, 2 ページ/図、  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、

出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、

出願時に提出されたもの  
国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- 國際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、スクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際予備審査（または調査）機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
 請求の範囲 第 23-30 項  
 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5.  この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。(PCT規則70.2(c)) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



**V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明****1. 見解**

新規性 (N)	請求の範囲 1, 2, 4, 6, 9-15, 20-22, 31-40	有
	請求の範囲 3, 5, 7, 8, 16-19	無

進歩性 (I S)	請求の範囲 20-22, 31-39	有
	請求の範囲 1-19, 40	無

産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 1-22, 31-40	有
	請求の範囲	無

**2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)****請求の範囲 3、5、7、8、16-19**

国際調査報告で引用された文献1 (JP, 62-258401, A (キヤノン株式会社) 10. 11月. 1987 (10. 11. 87)) には、請求の範囲3、7、8、16-19に記載された発明と同様の構成を有する光学素子が、文献2 (JP, 63-47702, A (キヤノン株式会社) 29. 2月. 1988 (29. 02. 88)) には、請求の範囲3、5、7、16-19に記載された発明と同様の構成を有する光学素子が記載されており、請求の範囲3、5、7、8、16-19に記載された発明は、新規性を有しない。

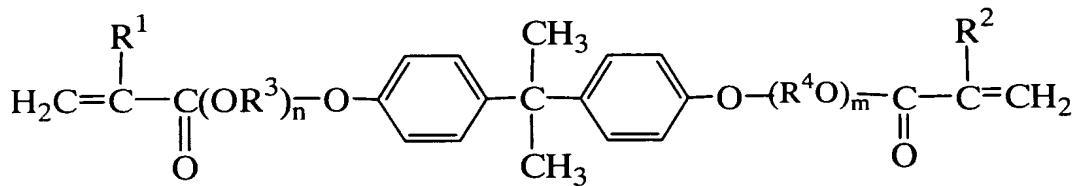
**請求の範囲 1、2、4、6、9-15、40**

国際調査報告で引用された文献1及び文献2においては、光学素子の屈折率、硬度、ガラス転移温度等の物性値及び光学素子に用いる材料等を特に特定していないが、いずれも望まれるべき性能等から当業者が適宜決定しうる事項である。

したがって、請求の範囲1、2、4、6、9-15、40に記載された発明は、文献1乃至2により進歩性を有しない。



また、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシプロピル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート、トリメット酸のトリ（メタ）アクリレート、トリアリルトリメット酸、トリアリルイソシアヌレート等も、本発明における（A）成分として好適な化合物として挙げられる。本発明者は銳意研究の結果、（A）成分として下記一般式（1）により表されるジ（メタ）アクリレートが特に望ましいことを見いだした。一般式（1）により表されるジ（メタ）アクリレートの中でも、分子量が1000以下のものは、屈折率が大きいため、より望ましい。



…(1)

（ただし、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ水素又はメチル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数が2～4の炭化水素基であり、m及びnはそれぞれ1以上の整数である。）

（A）成分は、1種類の多官能（メタ）アクリレートから構成されていてもよいし、又は2種類以上から構成され



### 請求の範囲

1. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層の屈折率が 1.55 以上である光学素子。
  
2. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層の可視光内部透過率が、100 μm 厚の領域で 95 % 以上である光学素子。
  
3. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層の吸湿による寸法変化率が 0.4 % 以下である光学素子。
  
4. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層のデュロメータ硬さが H D D 70 以上である光学素子。
  
5. (補正後) 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層のゲル分率が 95 % 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光学素子。
  
6. 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成



物の硬化物からなる樹脂層とを備え、

前記樹脂層のガラス転移温度が95°C以上である光学素子。

7. (補正後) 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、

前記感光性樹脂組成物が硬化収縮率7%以下である請求項1～6のいずれかに記載の光学素子。

8. 前記樹脂組成物は、

- (A) 多官能(メタ)アクリレートと、
- (B) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートと、
- (C) 光重合開始剤と

を含む、請求項1～7のいずれかに記載の光学素子。

9. 前記樹脂組成物の重合硬化前の屈折率は、1.52以上である請求項1～8のいずれかに記載の光学素子。

10. 前記多官能(メタ)アクリレートの重合硬化前の屈折率は、1.53以上である請求項8に記載の光学素子。

11. 前記多官能(メタ)アクリレートは、1分子中に2個以上のベンゼン環構造を有することを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の光学素子。

12. 前記樹脂組成物は、前記多官能(メタ)アクリレ



20. 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する第1の露光工程と、

前記樹脂層を離型させる離型工程と、

前記樹脂層を加熱する加熱工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法。

21. 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物を加熱しつつ、該感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する第1の露光工程と、

前記樹脂層を離型させる離型工程とを、この順で備える樹脂接合型光学素子の製造方法。

22. 前記露光工程における加熱の温度は、40°C以上130°C以下である、請求項21記載の製造方法。

23. (削除)

24. (削除)

25. (削除)

26. (削除)

27. (削除)



2 8 . ( 削除 )

2 9 . ( 削除 )

3 0 . ( 削除 )

3 1 . ( 追加 ) 母材表面と成形型との間に保持した感光性樹脂組成物に光を照射して硬化させ、樹脂層を形成する露光工程を少なくとも 1 つ以上備え、

前記露光工程のうちの少なくともひとつは、波長 300 nm 未満の光を含まない光を照射する工程である、樹脂接合型光学素子の製造方法。

3 2 . ( 追加 ) 前記樹脂層を離型させる離型工程をさらに備え、

前記波長 300 nm 未満の光を含まない光を照射する工程は、前記離型工程前に行われる第 1 の露光工程である、請求項 3 1 記載の樹脂接合型光学素子の製造方法。

3 3 . ( 追加 ) 前記樹脂層を離型させる離型工程をさらに備え、

前記波長 300 nm 未満の光を含まない光を照射する工程は、前記離型工程後に行われる第 2 の露光工程である、請求項 3 1 記載の樹脂接合型光学素子の製造方法。



34. (追加) 前記離型工程の後に、

前記樹脂層に波長300nm未満の光を含まない光を照射する第2の露光工程をさらに備える、請求項20, 21及び32のいずれかに記載の樹脂接合型光学素子の製造方法。

35. (追加) 前記波長300nm未満の光を含まない光を照射する工程における光の照射は、光源からの光のうち波長300nm未満の光を遮断して行われる、請求項31～34のいずれかに記載の製造方法。

36. (追加) 前記離型工程の後に、

前記樹脂層を加熱する加熱工程をさらに備える、請求項21, 32～34のいずれかに記載の製造方法。

37. (追加) 前記第2の露光工程の後に、

前記樹脂層を加熱する加熱工程をさらに備える、請求項33記載の製造方法。

38. (追加) 前記加熱工程における加熱の温度は、40℃以上130℃以下である、請求項20, 36及び37のいずれかに記載の製造方法。

39. (追加) 前記樹脂組成物は、

(A) 多官能(メタ)アクリレートと、

(B) 多官能ウレタン変性(メタ)アクリレートと、



(C) 光重合開始剤と  
を含む、請求項 20, 21, 31, 32 及び 33 のいずれかに記載の製造方法。

40. (追加) 母材と、該母材表面に形成された、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層とを備え、  
前記樹脂層のガラス転移温度が 95 °C 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光学素子。



## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 NK155201	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/04922	国際出願日 (日.月.年)	24.07.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 株式会社ニコン			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

## 6. 要約書とともに公表される図は、

第 5 図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06 // B29L11:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G02B3/00, G02B1/10, G02B3/02, B29C39/10,  
B29C39/38, C08F290/06 // B29L11:00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-149041, A (オリンパス光学工業株式会社) 22. 5月. 1992 (22. 05. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-30
A	JP, 4-294302, A (オリンパス光学工業株式会社) 19. 10月. 1992 (19. 10. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-30

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  17. 10. 00	国際調査報告の発送日  24.10.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 横井 康真 2V 9611 電話番号 03-3581-1101 内線 3271



## C(続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-309726, A (オリンパス光学工業株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-30
X	JP, 62-258401, A (キヤノン株式会社) 10. 11月. 1987 (10. 11. 87) 全文	3, 7, 8, 16-20 23, 30
Y	"  (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9 10-15, 21, 22 24-29
X	JP, 63-47702, A (キヤノン株式会社) 29. 2月. 1988 (29. 2. 88) 全文、全図	5, 7, 16-20, 30
Y	"	1-4, 6, 8-15 23-25
A	" (ファミリーなし)	21, 22, 26-29
A	EP, 708164, A2 (SEIKO EPSON CORP) 24. 4月. 1996 (24. 04. 96) 全文	1-30
A	& JP, 8-169918, A 全文	1-30
	& US, 5683628, A	



## (54) GLAZE COMPOSITION

(11) 4-149039 (A) (43) 22.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-271485 (22) 8.10.1990  
 (71) NGK SPARK PLUG CO LTD (72) MASAJI TSUZUKI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. C03C8/02

**PURPOSE:** To enhance smoothness of a surface, heat resistant impact properties and heat resistance by mixing SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, BaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> and vitrifying this mixture.

**CONSTITUTION:** The respective raw materials are weighed so that, by weight standard expressed in terms of oxide, 30-55% SiO<sub>2</sub>, 3-15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5-5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-12% CaO, 5-35% BaO, 2-15% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1-10% ZrO<sub>2</sub>, are incorporated as essential components and at least one kind selected from among ≤25% SrO, ≤2.5% MgO, ≤12% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ≤5% ZnO and ≤15% TiO<sub>2</sub>, is incorporated thereinto as a selected component. These raw materials are mixed by an automated mortar and this mixture is melted at the proper temp. of 1300-1500°C in a crucible made of platinum and rhodium, and thereafter, introduced underwater and vitrified. The obtained glaze composition is pulverized in a ball mill made of alumina.

## (54) CRYSTALLIZED GLASS

(11) 4-149040 (A) (43) 22.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-269421 (22) 9.10.1990  
 (71) MITSUBISHI HEAVY IND LTD (72) HIDEO TSUNODA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. C03C10/06,C03C10/04

**PURPOSE:** To enhance strength at high temp., fireproof and disaster preventing performance and a beautiful spectacle by melting the specified blended compositional substance and heat-treating it in the crystallization conditions to deposit anorthite single phase or a composite phase of the same phase and β-wollastonite phase.

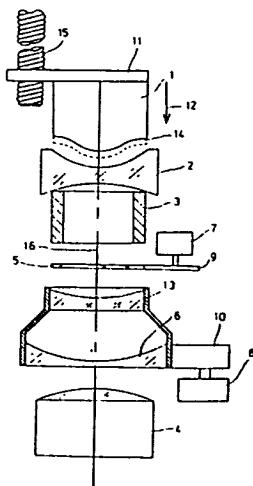
**CONSTITUTION:** A raw material is blended so that the compositional substance consists of ≥50wt.% SiO<sub>2</sub>, 10-20wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-15wt.% CaO and the balance at least one kind selected from among ZnO, BaO, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O. After this raw material is melted at about 1650°C, it is quenched to obtain the flaky or granular amorphous material. This obtained amorphous material is filled into a prescribed frame and thereafter heated at about 1150°C in an electric furnace, and softened and melted. It is slowly cooled to 900°C at a cooling rate of 50°C/hour and then to room temp at 100°C/hour. Anorthite single phase or a composite phase of the same phase and β-wollastonite is deposited.

## (54) DEVICE FOR PRODUCING COMPOSITE OPTICAL ELEMENT

(11) 4-149041 (A) (43) 22.5.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-274405 (22) 12.10.1990  
 (71) OLYMPUS OPTICAL CO LTD (72) NORIMITSU NAGAYAMA  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. C03C17/34,G02B3/00,G02B3/02

**PURPOSE:** To prevent rapid curing and contraction and to mass-produce a composite optical element high in precision, capable of being sufficiently cured and having weatherability by irradiating the element with UV of different energy intensities in two stages.

**CONSTITUTION:** A specified amt. of a UV-curing resin is placed on a lens blank 2 set on a tray 3. An AC servomotor is driven to lower a die 1 to abut its forming surface on the resin, and the die is further lowered until the thickness of the resin layer is reduced to a desired value. A rotary actuator 7 is then driven to move a filter 5 on an optical axis 16, and the energy intensity of the UV from a UV lamp 4 is damped to irradiate the resin surface with the UV. The filter 5 is then retreated, a rotary actuator 8 is driven to move an amplification optical system 6 on the optical axis 16, and hence the resin is irradiated with UV of higher intensity and perfectly cured. The die 1 is removed from the resin surface, and an optical element is obtained.





⑩日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A) 平4-149041

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>

C 03 C 17/34  
G 02 B 3/00  
3/02

識別記号

府内整理番号

D 7003-4G  
Z 7036-2K  
7036-2K

⑭公開 平成4年(1992)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 複合型光学素子の製造装置

⑯特 願 平2-274405

⑰出 願 平2(1990)10月12日

⑱発明者 永山 典光 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリンパス光学工業株式会社内

⑲出願人 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

⑳代理人 弁理士 奈良 武

明細書

1. 発明の名称

複合型光学素子の製造装置

2. 特許請求の範囲

(1) レンズプランク上に紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を形成する複合型光学素子の製造装置において、上記レンズプランクを形成するために載置保持する保持手段と、上記レンズプランク上の紫外線硬化型樹脂に紫外線を照射して硬化成形する紫外線照射手段と、この紫外線照射手段による紫外線エネルギーを減衰させる紫外線減衰手段と、この紫外線減衰手段を上記レンズプランクの保持手段と上記紫外線照射手段との間に挿入するよう設けた移動手段とを具備したことを特徴とする複合型光学素子の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ガラスプランク上により紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を形成する光学素子に関する

るものである。

(従来の技術)

従来よりガラスプランク上に樹脂層を被覆構成の非球面レンズは知られている。

このような非球面レンズの成形方法として、一般に紫外線硬化型樹脂を用いた所謂レプリカ法も知られている。

このレプリカ法は、成形容易な紫外線硬化型樹脂を用いて光学面を成形するため、所望の形状の光学面を有する非球面レンズを比較的容易に製造することができるため、量産性に優れた方法であるが、高精度の非球面レンズを製造することは極めて困難であった。これは主として硬化時における紫外線硬化型樹脂の硬化収縮によることが原因であるとされている。

また、紫外線硬化時の照射においては、50mW/cm<sup>2</sup>程度の出力を持った高圧水銀ランプが一般に用いられているが、このようなランプを用いて成形した場合、硬化に要する時間は数十秒と短く、量産性という点では優れているが、しかしこのよ



うなエネルギー強度の大きな紫外線を用いると紫外線硬化型樹脂が急速に硬化して、それに伴って急激な硬化収縮を生じる。従って、上記のようなプロセスを経て成形が完了してレンズを金型から離型させると、硬化収縮によって生じた内部応力が緩和される方向に進み、成形面の面精度が悪化する。

このような樹脂の急激な収縮を防止し、内部応力を少なくすることで面精度を向上させるためには、エネルギー強度の小さな紫外線を用いることが有効である。この方法を採れば、硬化は徐々に進行するので急激な硬化収縮は起きず、転写精度の向上を計ることなどができる。しかしながら、この方法ではエネルギー強度が小さいので硬化時間が高圧水銀ランプを用いた場合に比較してかなり長くなり、量産性に欠けるという問題があった。

更に、この場合紫外線のエネルギーが小さいので照射時間が不十分であると、樹脂の硬化が完全に進まず、このため樹脂中に未反応モノマーが残存して、耐候性を劣化させる原因となっている。

#### (課題を解決するための手段)

本発明は、レンズプランク上に紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を形成する複合型光学素子の製造装置において、上記レンズプランクを形成するために載置保持する保持手段と、上記レンズプランク上の紫外線硬化型樹脂に紫外線を照射して硬化成形する紫外線照射手段と、この紫外線照射手段による紫外線エネルギーを減衰させる紫外線減衰手段と、この紫外線減衰手段を上記レンズプランク保持手段と上記紫外線照射手段との間に挿入するよう駆けた移動手段とを具備した複合型光学素子の製造装置である。

#### (作用)

上記構成の製造装置を用いることにより、レンズプランク上に載置した紫外線硬化型樹脂にフィルターなどによるエネルギーの強度を減衰した紫外線を照射したのち、強度のエネルギーを有する紫外線を照射して硬化成形して、樹脂層を形成することにより、急激な樹脂の収縮を生じることがないので、内部応力が余り蓄積させることができない。

上記のような問題点を解決するために特開昭63-47702号公報に記載された技術が紹介されている。この公報に記載されている技術とは、急激な硬化収縮を防止するために有効なエネルギー強度の弱い紫外線ランプを用い、更に硬化時間が長くなるという欠点を克服するために、ゲル化率が70~95%まで部分硬化が完了してから、前工程よりもエネルギー強度の大きな紫外線ランプを用いて未硬化分を一気に硬化させ、タクトタイムを稼ぐという技術である。

#### (発明が解決しようとする課題)

しかしながら上記方法では、紫外線照射ランプが第1工程用と第2工程用と2台必要となり、全体の装置構成が大型化と、複雑化し、更にはコスト高となるなどの問題点がある。本発明は、上記問題点に鑑みて創作されたもので、紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を精度よく、短時間で成形でき、量産性に優れ、かつ装置全体構成を簡略化して、安価な複合型光学素子の製造装置を提供することを目的とするものである。

そのために、離型しても精度の良く、樹脂の硬化が十分で、しかも短時間に優れた耐候性を有する複合型光学素子を量産性よく製造することができるようにした製造装置である。

#### (実施例)

本発明の複合型光学素子の製造装置の実施例を図面に基づいて説明する。

なお、各実施例の図面中において、同一構成および同一部材については、同一符号を付し、その説明は最初の図面にて行ない後は省略する。

#### (第1実施例)

第1図は、本発明の複合型光学素子の製造装置の第1実施例の要部を示し、その一部を断面にて示す正面図である。

図に示すように、円柱形状で下端面に非球面形成された金型1は、その上端部に矩形板状の支持部材11と接続構成し、その支持部材11の左方端部の上下方向に螺子孔を穿設し、その上方に直立配設したボール螺子15と締合構成されている。このボール螺子15は図示されていないが、



### 特開平4-149041(3)

上方に配設したACサーボモータと接続し、金型1を矢印1-2に示すように上下動可能に構成されている。

金型1の成形面と対応する下方位置には、レンズプランク2を載置するため円筒形状に形成されたヤトイ3が直立配設されている。このヤトイ3は、その上端面上に載置されるレンズプランク2上に載置される樹脂（紫外線硬化型樹脂）を金型1の下降（点線1-4）により押圧成形するよう構成されている。

上記ヤトイ3の下方向には、上記レンズプランク2上に載置された樹脂を照射するための紫外線照射ランプ4が配設されている。また、上記紫外線照射ランプ4と上記ヤトイ3間に、紫外線照射ランプ4のエネルギー強度を減衰させるためのフィルター5が、光軸1-6上を挿入出可能に構成されている。即ち、フィルター5の一端を支持構成した腕杆8の基端と接続構成したロータリーアクチュエーター7により光軸1-6上を挿入出可能に構成されている。

灯して紫外線を照射してフィルター5を介して照射される。このときの紫外線のエネルギー強度は、例えば30mw/cm<sup>2</sup>程度にする。ここで、紫外線硬化型樹脂が金型1から離型させてもその形状が所望の形状と変わらなくなる迄照射する。この時間については、例えば20秒程度であるが、光重合DSC（熱分析装置）などによる分析および実験により、予め確認しておくことが必要である。

上記紫外線照射を終了したのちフィルター5は元の位置、即ち光軸1-6上より退避して元の位置に戻される。統いて、紫外線強度を増幅するため、ロータリーアクチュエーター7を駆動させて、増幅光学系6を光軸1-6上に挿入移動して、紫外線照射ランプ4よりの光束を照射する。つまり上記フィルター5と同様に紫外線照射ランプ4から照射された紫外線を増幅光学系6を透過させて、エネルギー強度の大きな紫外線を被成形体に照射される。このときの紫外線強度は例えば、100mw/cm<sup>2</sup>程度にする。

上記フィルター5による紫外線照射段階では、

また、上記フィルター5と上記紫外線照射ランプ4との間には、紫外線照射ランプ4のエネルギー強度を一倍するための増幅光学系6が腕杆1-3に装着されて、光軸1-6上を挿入出可能に配設されている。即ち、円筒形状の腕杆1-3に増幅用レンズを装着構成した増幅光学系6の一端を、支持構成した腕杆1-6の基端と接続構成したロータリーアクチュエーター8により、光軸1-6上を挿入出可能に構成されている。

次に上記構成よりなる本実施例の作用（成形方法）を説明する。

まず、レンズプランク2をヤトイ3上に載置する。統いて、レンズプランク2上に紫外線硬化型樹脂を所定量載置し、ACサーボモータを駆動し、金型1を下降（矢印1-2）させて紫外線硬化型樹脂に、その成形面を当接させて樹脂層が所望の内厚になるまで降下させる。次にロータリーアクチュエーター7を駆動させて、フィルター5を光軸1-6上に移動挿入して、紫外線硬化型樹脂面に紫外線を照射する。即ち、紫外線照射ランプ4を点

紫外線硬化型樹脂は硬化収縮はほとんど発生しないので、エネルギー強度の大きな紫外線で未硬化成分を一気に完全硬化させる。このときの時間は約20秒程度にする。

上記工程終了後金型1を樹脂表面層から取り去ることにより、紫外線硬化型樹脂よりなる非球面光学素子が得られる。

なお、上記紫外線硬化型樹脂は嫌気性であるため、上記工程を全て窒素雰囲気中で行なうことにより、より一層硬化が完全に進む。

（第2実施例）

第2図は、本発明の複合型光学素子の製造装置の第2実施例の要部を示し、その一部を断面にて示す正面図である。

本実施例は、上記第1実施例において、エネルギー強度を減衰させるためにフィルター5を設けた構成に対し、拡散板1-7を代替して設けたものである。即ち、ヤトイ3と紫外線照射ランプ4との間に、ロータリーアクチュエーター7と接続した腕杆8を介して接続構成した拡散板1-7を光軸



特開平4-149041 (4)

16 上に挿入自在に配設し、上記ヤトイ3の上面に載置したレンズプランク2の面上に所定量載置し、金型1の成形面にて押し圧された紫外線硬化型樹脂を紫外線照射ランプ4よりのエネルギーを減衰した光量にて照射するよう構成されている。

本実施例による他の構成および作用は、上記第1実施例と同一である。

上記において、拡散板17を透過した紫外線の全エネルギー量は変わらないが、拡散面にて拡散されるため、被成形体（紫外線硬化型樹脂）に照射されるエネルギー量は低くなっているので、硬化収縮を極力抑えることができる。

〔第3実施例〕

第3図は、本発明の複合型光学素子の製造装置の第3実施例の要部を示し、その一部を断面にて示す正面図である。

本実施例は、図面に示すとおり、上記第1実施例において、エネルギー強度を減衰させるためにフィルター5を挿入するよう構成したのに対し、

凹レンズ18を代替して設けたものである。即ちヤトイ3と紫外線照射ランプ4との間に、ロータリーアクチュエーター7と接続した腕杆9を介して接続構成して凹面被成形体（紫外線硬化型樹脂とレンズプランク2）方向に配して設けた凹レンズ18を光軸16上に挿入自在に構成配設し、上記ヤトイ3の上面に載置したレンズプランク2の上面に所定量載置し、金型1の成形面にて押し圧された紫外線硬化型樹脂を紫外線照射ランプ4よりのエネルギーを減衰した光量にて照射するよう構成されている。

本実施例の他の構成および作用は、上記第1実施例と同一であるので省略する。

上記本実施例において、凹レンズ18を透過した光量は、凹レンズ18の出射面にて拡散させるため被成形体（紫外線照射型樹脂）に照射されるエネルギー量は低くなっているので、硬化収縮を極力抑えることができる。

〔発明の効果〕

上記構成による本発明によれば、紫外線硬化型

樹脂よりなる樹脂層を有する光学素子が、硬化収縮に伴う内部応力による成形後の変形を最小に抑えてて成形することができるので、装置の全体構成が簡略化でき、安価にしかも量産性よく製造することができるなどの効果を有する。

4. 四面の簡単な説明

第1図は、本発明の第1実施例の要部を示し、その一部を断面にて示す正面図。

第2図は、本発明の第2実施例の要部を示し、その一部を断面にて示す正面図。

第3図は、本発明の第3実施例の要部を示し、その一部を断面にて示す正面図。

- 1 … 金型
- 2 … レンズプランク
- 3 … ヤトイ
- 4 … 紫外線照射ランプ
- 5 … フィルター
- 6 … 増幅光学系
- 7, 8 … ロータリーアクチュエーター

9. 10 … 腕杆

11 … 支持部材

12 … 矢印

13 … 鏡棒

14 … 点線

15 … ポールネジ

16 … 光軸

17 … 拡散板

18 … 凹レンズ

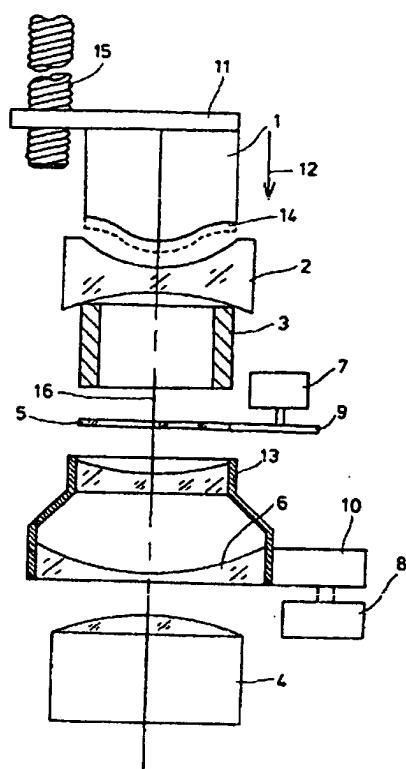
特許出願人 オリンパス光学工業株式会社

代 理 人 弁理士 奈 良 武



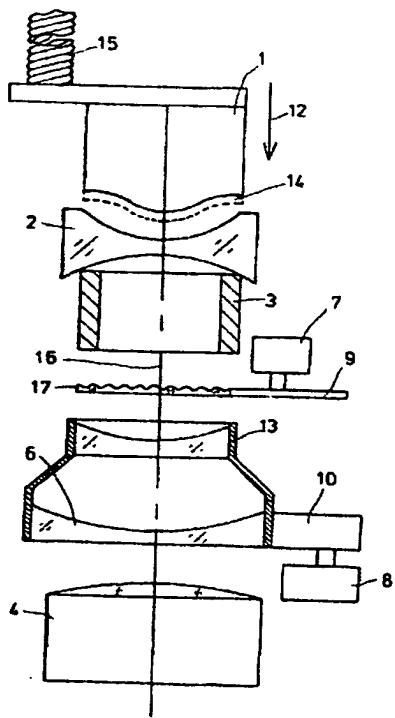


第 1 図

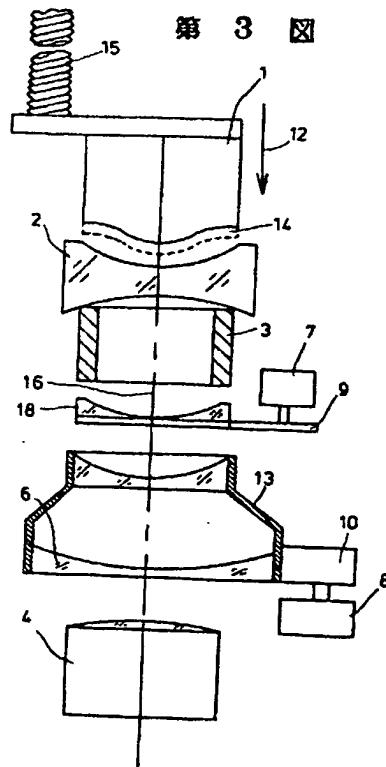


- 1…金型  
2…レンズブランク  
3…ヤトイ  
4…紫外線照射ランプ  
5…フィルター  
6…増幅光学系  
7, 8…ロータリーアクチュエーター  
9, 10…駆動杆  
11…支持部材  
12…矢印  
13…鏡筒  
14…点線  
15…ボールネジ  
16…光軸  
17…光軸

第 2 図



第 3 図

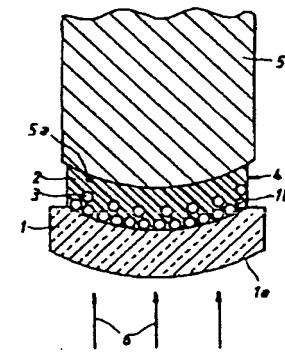




(54) COMPOSITE TYPE OPTICAL PART  
 (11) 4-294302 (A) (43) 19.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-83428 (22) 22.3.1991  
 (71) OLYMPUS OPTICAL CO LTD (72) MASAMICHI HIJINO  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. G02B1/04, G02B1/10, G02B3/00, G02B3/02

**PURPOSE:** To obtain an optical part which is optically uniform and has a single-layer resin structure with small hardening shrinkage in molding and has excellent coating property and characteristics against high temp. and high humidity environment.

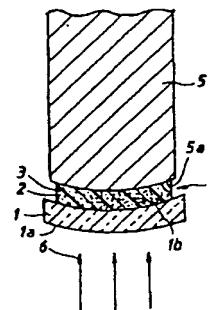
**CONSTITUTION:** A hardening resin layer 4 is formed on the surface of a glass substrate 1. This hardening resin layer 4 consists of a hardening resin 2 which hardens with irradiation of UV ray 6 or the like and contains 5-70wt.% transparent rubber elastomer powder particles 3. These particles are dispersed so that the distribution has a gradient from the highest density in the glass substrate side to the lowest in the surface side. Differences of refractive index and Abbe number of the transparent elastomer powder particles 3 from those of the hardening resin 2 are -0.0005 to +0.0005 and -1 to +1, respectively.



(54) COMPOSITE TYPE OPTICAL PART  
 (11) 4-294303 (A) (43) 19.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-83427 (22) 22.3.1991  
 (71) OLYMPUS OPTICAL CO LTD (72) MASAMICHI HIJINO  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. G02B1/10

**PURPOSE:** To obtain an optical part which is optically uniform and has a single-layer resin structure with small hardening shrinkage in molding and has excellent coating property and characteristics against high temp. and high humidity environment.

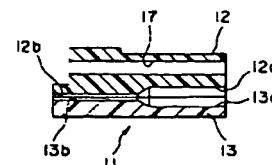
**CONSTITUTION:** A hardening resin layer 4 is formed on the surface of a glass substrate 1. This hardening resin layer 4 consists of a hardening resin 2 which hardens with irradiation of UV ray 6 or the like and contains 5-70wt.% glass powder particles 3. Differences of the refractive index and Abbe number of the glass powder particles 3 from those of the hardening resin 2 are -0.0005 to +0.0005 and -1 to +1, respectively.



(54) OPTICAL CONNECTOR FERRULE  
 (11) 4-294304 (A) (43) 19.10.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-81124 (22) 22.3.1991  
 (71) NEC ENG LTD (72) TAKESHI OKI  
 (51) Int. Cl<sup>s</sup>. G02B6/38

**PURPOSE:** To firmly fix an optical fiber to an optical connector which is mounted at the end of an optical fiber cable.

**CONSTITUTION:** The optical connector ferrule 11 is composed of a couple of an upper member 12 and a lower member 13. Grooves 12a and 13a for the cable and grooves 12b and 13b for the optical fiber are formed in a semicircular section shape in the matching faces of both the members 12 and 13. Further, a guide hole 17 for guide pin fitting is formed in the upper member 12. An optical cable holding form is formed of the grooves, so a small-diameter hole for fiber fixation is formed to length which is long enough to surely fix the optical fiber of the optical fiber cable.





(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-294302

(43)公開日 平成4年(1992)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 B 1/04		7132-2K		
1/10	Z	7820-2K		
3/00	Z	7036-2K		
3/02		7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

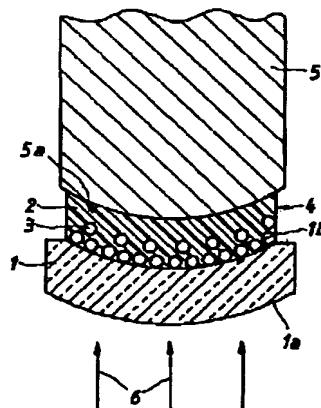
(21)出願番号	特願平3-83428	(71)出願人	000000376 オリンパス光学工業株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号
(22)出願日	平成3年(1991)3月22日	(72)発明者	▲ひじ▼野 翔道 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ ンパス光学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 奈良 武

(54)【発明の名称】複合型光学部品

(57)【要約】

【目的】光学的に均一で、成形時の硬化収縮率が小さい単一層の樹脂構造を有し、コーティング性および高温高湿環境特性に優れたものを得る。

【構成】ガラス基材1の表面に硬化性樹脂層4を形成する。硬化性樹脂層4は、紫外線6等の照射により硬化する硬化性樹脂2内に透明ゴムエラストマー粉末粒子3を5~70重量%含有する。その含有率は、ガラス基材1側で最も多くかつ表面側で最も少くなるように傾斜的に分布させる。透明エラストマー粉末粒子3は、硬化性樹脂2との屈折率差が-0.0005~+0.0005でかつアッペ数差が-1~+の範囲にある。



1 ガラス基材  
2 硬化性樹脂  
3 透明ゴムエラストマー  
4 硬化性樹脂層  
5 紫外線



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学ガラスにより形成した基材とこの基材表面に形成した硬化性樹脂層とからなる複合型光学部品において、前記硬化性樹脂との屈折率差が-0.0005～+0.0005でかつアッペ数差が-1～+1の範囲にある透明ゴムエラストマー粉末粒子を硬化性樹脂層内に5～70重量%含有し、その含有率が前記基材側で最も多くかつ表面側で最も少なくなるように傾斜的に分布したことを特徴とする複合型光学部品。

【請求項2】 前記透明ゴムエラストマーに表面処理を施したことの特徴とする請求項1記載の複合型光学部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学ガラスにより形成した基材とこの基材表面に形成した硬化性樹脂層とからなる複合型光学部品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、レンズ枚数の削減、コンパクト化等を図るために非球面レンズへの要求が高まっている。ところが、非球面レンズは球面レンズと比べて研磨加工が困難であり、射出成形等によるプラスチックレンズも低コストで量産が可能である反面、成形後にひけが生じるため、焦点距離が狂ってしまう欠点があった。この欠点を補う光学部品として、所望の光学的形状を有する金型とガラス基材との間に硬化性樹脂を介在させてこれを硬化させることにより、ガラス基材の表面に光学表面を有する硬化性樹脂層を形成した、いわゆる複合型光学部品が知られている。

【0003】 従来、上記複合型光学部品としては、例えば特開昭60-56544号公報に開示されるように、ガラス基材上に硬度等の特性が異なる2種類の樹脂を2層構造として設けたものや、特開昭62-258401号公報に開示されるように、ガラス基材上に2～4官能ウレタン変性ポリエステル（メタ）アクリレートと3官能（メタ）アクリレートと単官能（メタ）アクリレートと光重合開始剤とを含有する組成物を紫外線により硬化させて單一樹脂層を設けたものがある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の2層構造の複合型光学部品では、その製造に際して硬化の工程を2度行わなければならず、生産設備が増える、工程が長くなつてスペースをとる、時間がかかる等の問題があり、コストアップを招いていた。また、硬化性樹脂層を單一樹脂層とした従来の複合型光学部品では、コスト的には有利なもの、ガラス基材と樹脂層との熱および吸湿による線膨張率が大きく異なり、また樹脂層の硬度も低かった。さらに、樹脂層の上に反射防止のための蒸着膜を設けた場合にも、ガラス基材や蒸着層と樹脂層との間で上記と同様の問題を生じた。このため、耐環境

特性に欠け、蒸着膜を設けた場合、シワや膜剥離などを生じるという問題があった。

【0005】 また、上記以外の公知の技術として、多官能系のエネルギー照射硬化型アクリレートを用いたものが提案されているが、この場合でも、硬化収縮率や熱線膨張率の差が大きく、大きな歪を発生し、ガラス基材を歪ませたり、樹脂層にクラックを生じ、成形不能となる場合があった。

【0006】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、光学的に均一で、成形時の硬化収縮率が小さい單一層の樹脂層構造を有し、コーティング性および高温高湿環境特性に優れた複合型光学部品を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は、光学ガラスにより形成した基材とこの基材表面に形成した硬化性樹脂層とからなる複合型光学部品において、前記硬化性樹脂との屈折率差が-0.0005～+0.0005でかつアッペ数差が-1～+1の範囲にある透明ゴムエラストマー粉末粒子を硬化性樹脂層内に5～70重量%含有し、その含有率が前記基材側で最も多くかつ表面側で最も少くなるように傾斜的に分布させた。

【0008】 本発明において、硬化性樹脂層を形成するエネルギー照射硬化型樹脂としては、透明性の高い樹脂、好ましくは透過率90%以上の樹脂を用いるとよい。また、透明ゴムエラストマー粉末粒子の粒子径は、硬化性樹脂層の厚さ以下でなければならない。さらに、透明ゴムエラストマー粉末粒子は、多官能シラン系カッティング剤により一般的な表面処理を施しておき、硬化性樹脂との密着性を高めるようにするとよい。本発明に用いる透明ゴムエラストマーとしては、透明度の良いものが望ましく、例えばシリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、アクリルゴムなどが好適であり、ジエン化合物、ジエンとその他のビニル化合物との共重合によって合成されたゴム、あるいはこれらをイオウ加硫、パーオキサイド等によって架橋したものを用いることができる。樹脂硬化用のエネルギーとしては、熱、電子線、紫外線等を用いる。なお、用途によっては、硬化性樹脂層上に真空蒸着等により、SIO<sub>x</sub>、SiO<sub>2</sub>等の蒸着膜を形成してもよい。

## 【0009】

【作用】 上記構成の複合型光学部品において、重合した硬化性樹脂層は、屈折率およびアッペ数が一様であり、光学的には均一である。硬化性樹脂と透明ゴムエラストマー粉末粒子との屈折率差およびアッペ数差がそれぞれ-0.0005～+0.0005および-1～+1の範囲外であると、色分散、反射による散乱を生じ、実用不可能となってしまう。特に、透明ゴムエラストマー粉末粒子を無含有の硬化性樹脂に比べて、上記硬化性樹脂は



透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有率が増すにつれて、熱および吸水線膨張率、硬化収縮率が低下していく。これは、透明ゴムエラストマー粉末粒子を含有することにより硬化性樹脂成分の含有比率が小さくなること、構造用部材等に用いられる無機物含有樹脂材料と同様に樹脂と無機物との相互作用によるものである。ここに、透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有量が5重量%未満であると、上記熱および吸水線膨張率、硬化収縮率の低下という効果が得られない。一方、透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有量が70重量%を超えると、平均粘度、チクソトロピー等の影響により作業性が悪化し、面形状の制御が困難になる。

【0010】透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有率を基材側で多く、表面に近づくほど小さくなるように傾斜的に分布させることにより、基材側では大きなゴム弾性を有しており、コート面に近づくほど小さくなり、コート面ではゴム弾性が最も小さく、硬度が大きくなる。これにより、コート面での問題点であった硬度不足によるシワ、膜ヌケがなくなり、基材面での問題点であった歪発生をゴム弾性によって吸収でき、硬化性樹脂層のクラック等の発生を防止できる。また、透明ゴムエラストマーに表面処理を施しておけば、透明ゴムエラストマーと硬化性樹脂との密着力は大きくなり、界面での剥離も生じない。

【0011】透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有率を上記のように分布させるには、透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有率の異なる数種類の硬化性樹脂を用意し、含有率の大きい硬化性樹脂から順に基材上に積層させてその後硬化させる方法、重力や遠心力等により透明ゴムエラストマー粉末粒子を沈降させる方法等の種々の方法がある。

#### 【0012】

【実施例1】図1は、本実施例の複合型光学部品の製造過程を示す縦断面図である。BK7からなる直径25.0mmのガラス基材1の一方の面(図1において下面)

1aは、曲率半径40.0mmの凸状球面となるように研磨されている。また、ガラス基材1の他方の面(図1において上面)1bは、所望の光学的非球面に近似した球面となるように曲率半径40.0mmの凹状球面に研磨されており、ガラス基材1の中心厚は2.0mmになっている。

【0013】ガラス基材1の前記他方の面1b上には、エネルギー照射硬化型の硬化性樹脂2内に透明ゴムエラストマー粉末粒子3を含有した硬化性樹脂層4が形成される。硬化性樹脂2には、ウレタンアクリレート系樹脂とエステルアクリレート系樹脂とのブレンド樹脂を用いた。一方、透明ゴムエラストマー粉末粒子3には、平均粒子径15μmのアクリルゴム粉末粒子を用い、この透明ゴムエラストマー粉末粒子3は予め多官能シラン系カップリング剤により表面処理を施しておいた。透明ゴムエラストマー粉末粒子3の含有量は、20重量%とした。また、透明ゴムエラストマー3の含有率は、ガラス基材1側で最も多く、かつ表面側で最も少なくなるように傾斜的に分布させた。

【0014】金型5は、直径22.0mmの円柱状で、その成形面5aは曲率半径37.0mmでかつ部分的に5~10μmの範囲で変化する非球面形状とした。

【0015】本実施例の複合型光学部品を製造するには、まずガラス基材1上に、透明ゴムエラストマー粉末粒子3を含有した硬化性樹脂2を適量滴下した。その後、その硬化性樹脂2上に金型5を重ねて、硬化性樹脂層4が中心厚100μmになるように押圧した。この状態で、ガラス基材1越しに硬化性樹脂2に対して紫外線6を照射し、重合を行った。硬化性樹脂2が硬化した後、離型し、複合型光学部品を得た。

【0016】表1に、本実施例で使用した硬化性樹脂2および透明ゴムエラストマー粉末粒子3の屈折率およびアッペ数を示した。

#### 【0017】

#### 【表1】



		実施例1		実施例2	
		硬化性樹脂	アクリルゴム	硬化性樹脂	エチレンプロピレンゴム
屈折率	n <sub>d</sub>	1.5111	1.5113	1.5480	1.5480
	n <sub>o</sub>	1.5083	1.5085	1.5446	1.5447
	n <sub>r</sub>	1.5182	1.5183	1.5563	1.5566
	n <sub>e</sub>	1.5237	1.5239	1.5634	1.5632
アーベー 数	v <sub>d</sub>	51.6	52.2	46.8	46.0

【0018】また、本実施例の複合型光学部品について、以下のように硬化性収縮率、吸水率、耐高温高湿環境試験およびコーティング性の評価を行った。その結果を表2に示した。なお、比較のため、透明ゴムエラストマー粉末粒子を無含有の前記ブレンド樹脂を用いて本実\*

\*20\* 施例と同様に製造した従来の複合型光学部品（比較例1）についても上記と同様に試験を行い、その結果を表2中に併記した。

#### 【0019】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
透明ゴムエラストマー含有率(%)	20	30	—	—
硬化収縮率 × 10 <sup>-6</sup> (cm/cm°C)	6.5	5.1	7.5	7.5
吸水率 (%)	1.6	1.4	1.6	1.6
高温高湿特性	変化なし	変化なし	樹脂層剥離	樹脂層剥離
コーティング性	変化なし	変化なし	〃	〃

【0020】①硬化収縮率・・・JISK-7112に基づきピクノメータを用いて硬化前と硬化後の比重を測定し、その比重差を硬化後の比重で除した数値を硬化収縮率とした。

【0021】②吸水率・・・JISK-6911に基づき、煮沸前後の重量測定により定めた。

【0022】③耐高温高湿環境試験・・・得られたレンズ50枚、テープ剥離試験を実施した。

ズに反射防止用蒸着膜を設けた後、70°C、80%RHの高温高湿環境下に500時間放置し、放置前後の外観検査を行った。

【0023】④コーティング性・・・得られたレンズに反射防止用蒸着膜を設けた後、70°C、80%RHの高温高湿環境下に500時間放置し、放置前後で外観検



7

【0024】本実施例の複合型光学部品は、光学的に均一であり、硬化収縮率が小さく、高温高湿環境下においても変化がなく、コーティングにシリコンアスケ等は発生しなかった。また、透明ゴムエラストマー粉末粒子3はカップリング処理を施してあるので、透明ゴムエラストマー粉末粒子3と硬化性樹脂2との密着力は大きく、界面での剥離を生じなかった。

【0025】なお、本発明においては、図2示すように、ガラス基材1上の硬化性樹脂4の表面に、一般的な真空蒸着法等によりSiO<sub>x</sub>、SiO<sub>y</sub>等からなる蒸着膜7を形成してもよい。

【0026】

【実施例2】硬化性樹脂層を形成するエネルギー照射硬化型の硬化性樹脂として、エンチオール系樹脂を用いた。また、含有する透明ゴムエラストマー粉末粒子には、平均粒径10μmのエチレンプロピレンゴム粉末粒子を用いた。透明ゴムエラストマー粉末粒子の含有量は、30重量%とした。その他の構成は、実施例1と同様である。

【0027】表1に、本実施例で使用した硬化性樹脂および透明ゴムエラストマー粉末粒子の屈折率およびアッペ数を示した。また、本実施例の複合型光学部品について、実施例1と同様に、硬化収縮率、吸水率、耐高温高湿環境試験およびコーティング性の試験を行い、その結果を表2に示した。なお、比較のため、透明ゴムエラストマー粉末粒子を無含有のエンチオール系樹脂を用いて本実施例と同様に製造した従来の複合型光学部品（比較

例2）についても同様の試験を行い、その結果を表2中に併記した。

【0028】本実施例の複合型光学部品についても、実施例1と同様の作用・効果が得られた。

【0029】なお、エネルギー照射硬化型の硬化性樹脂としては、前記実施例で用いた樹脂の他、エポキシ系樹脂、エポキシアクリレート系樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂、シリコーン変成アクリレート樹脂等の樹脂を単独または2種類以上ブレンドして用いてもよい。

【0030】

【発明の効果】以上のように、本発明の複合型光学部品によれば、硬化性樹脂と屈折率およびアッペ数がほぼ等しい透明ゴムエラストマー粉末粒子を硬化性樹脂層内に含有させたので、光学的に均一で、成形時の硬化収縮率が小さい單一層の樹脂層構造を有し、コーティング性および高温高湿環境特性に優れた複合型光学部品となる。

【図面の簡単な説明】

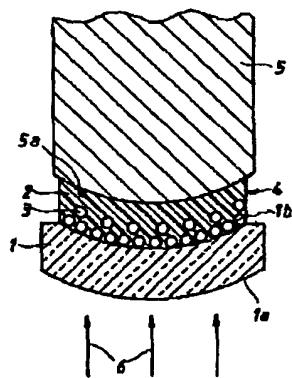
【図1】本発明の実施例1に係る複合型光学素子の製造過程を示す縦断面図である。

【図2】本発明の実施例1の複合型光学部品に蒸着膜を設けたものの縦断面図である。

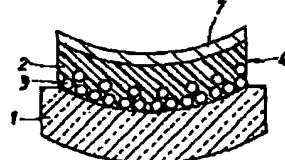
【符号の説明】

- 1 ガラス基材
- 2 硬化性樹脂
- 3 透明ゴムエラストマー
- 4 硬化性樹脂層
- 6 紫外線

【図1】



【図2】



1	ガラス基材
2	硬化性樹脂
3	透明ゴムエラストマー
4	硬化性樹脂層
5	蒸着膜



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10309726 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 98**

(51) Int. Cl

**B29C 39/02  
G02B 1/10  
G02B 3/00  
// B29L 11:00**

(21) Application number: **09121975**

(22) Date of filing: **13 . 05 . 97**

(71) Applicant: **OLYMPUS OPTICAL CO LTD**

(72) Inventor: **TERAMOTO SATOSHI**

**(54) MANUFACTURE OF COMPOSITE TYPE OPTICAL ELEMENT**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing composite type optical elements for curtailing the manufacturing tact time of the composite type optical elements and manufacturing a great member of composite type optical elements at low cost.

**SOLUTION:** The manufacture of composite type optical elements is such that an energy is applied on an energy

curable resin layer formed between the molding surface of a base material and the optical surface of a mold to thereby cure the resin layer, and the process for curing the resin layer by the irradiation of an energy is divided into a first process for generally curing the resin layer by the irradiation of a large energy and a second process for curing the resin layer by the irradiation of a smaller energy than that of the first process after the completion of the first process. Thus, a cured resin layer is obtained in a short period of time.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-309726

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 2 9 C 39/02  
G 0 2 B 1/10  
3/00  
// B 2 9 L 11:00

識別記号

F I  
B 2 9 C 39/02  
G 0 2 B 3/00  
G 0 2 B 1/10

Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-121975  
(22)出願日 平成9年(1997)5月13日

(71)出願人 000000376  
オリンパス光学工業株式会社  
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号

(72)発明者 寺本 諭  
東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目43番2号 オリ  
ンパス光学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 奈良 武

(54)【発明の名称】複合型光学素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】複合型光学素子の製造タクトタイムを短縮するとともに大量の複合型光学素子を低コストで製造する複合型光学素子の製造方法を提供する。

【解決手段】基材の成形面と金型の光学面との間に形成されたエネルギー硬化型の樹脂層にエネルギーを照射させ、前記樹脂層を硬化させる複合型光学素子の製造方法にあって、前記エネルギーを照射させ前記樹脂層を硬化させる工程は、大きなエネルギーの照射により樹脂層を概略硬化させる第1の工程と、第1の工程が終了した後、第1の工程よりも小さなエネルギーの照射により前記樹脂層を硬化させる第2の工程とに分け、短時間で硬化樹脂層を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の成形面と金型の光学面との間に形成されたエネルギー硬化型の樹脂層にエネルギーを照射させ、前記樹脂層を硬化させる複合型光学素子の製造方法において、

前記エネルギーを照射させ前記樹脂層を硬化させる工程は、大きなエネルギーの照射により樹脂層を概略硬化させる第1の工程と、第1の工程が終了した後、第1の工程よりも小さなエネルギーの照射により前記樹脂層を硬化させる第2の工程と、を有することを特徴とする複合型光学素子の製造方法。

【請求項2】 前記第1の工程は、少なくとも2つの段階に分割されており、第2の工程よりもエネルギーが小さくならない範囲で、後の段階ほどエネルギーを小さくすることを特徴とする請求項1に記載の複合型光学素子の製造方法。

【請求項3】 前記第2の工程は、金型を樹脂層から剥離した後に行われることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の複合型光学素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学素子基材上に樹脂層を載置した複合型光学素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光学素子基材上の樹脂層を、極めて大きなエネルギーを照射して1工程で硬化させる場合、硬化に要する時間は極めて短いが、樹脂の硬化が急速に起きたため急激な樹脂の硬化収縮が生じ、得られる樹脂層の面精度が劣化することが多かった。一方、面精度向上させるため小さなエネルギーを照射して1工程で樹脂層を硬化させる場合、硬化時間が著しく長くなり量産性に欠けるとともに、エネルギーの照射時間が不十分であると、樹脂中に未反応の部分が残存して耐候性や耐高温高湿性などを劣化させ、製品の経時変化の原因となることが多かった。

【0003】そこで、従来、特公平7-82121号公報に記載された光学素子の製造方法が提案されている。この製造方法は、複合型光学素子の製造プロセス中の樹脂層を硬化する工程を、小さなエネルギーの照射により部分硬化させる第1の工程と、第1の工程により部分硬化した樹脂層を第1の工程よりも大きなエネルギーの照射により完全硬化させる第2の工程に分割している。具体的には、第1の工程で $0.9\text{ mW/cm}^2$ の紫外線を樹脂層に10分照射し、第2の工程で $130\text{ mW/cm}^2$ の紫外線を2分照射している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術には次のような欠点がある。複合型光学素子の樹脂層を硬化する工程のうち、弱いエネルギーを照射して樹脂層を部分硬化する第1の工程で多くの時間がかかるため、複合

型光学素子の製造タクトタイムが必然的に長くなり、コストアップの原因となる問題点があった。同時に、単位当たりの複合型光学素子の生産数が少なくなるため、大量生産を前提とする製品の場合は、生産の完了までに長い時間がかかるとともに、その製品の製造に生産設備が占有され生産設備の効率的な使用を図る上で問題点があった。また、生産数を多くするためには、生産設備を増設する等の対策が必要になり、ここでも複合型光学素子のコストアップにつながるとともに、設置スペースが多く必要になるという問題点があった。

【0005】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、第1の目的は、複合型光学素子の製造タクトタイムを短縮するとともに大量の複合型光学素子を低コストで製造する複合型光学素子の製造方法を提供することである。また、第2の目的は、複合型光学素子の製造タクトタイムをより短縮する複合型光学素子の製造方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、第1の発明に係る複合型光学素子の製造方法は、基材の成形面と金型の光学面との間に形成されたエネルギー硬化型の樹脂層にエネルギーを照射させ、前記樹脂層を硬化させる複合型光学素子の製造方法において、前記エネルギーを照射させ前記樹脂層を硬化させる工程は、大きなエネルギーの照射により樹脂層を概略硬化させる第1の工程と、第1の工程が終了した後、第1の工程よりも小さなエネルギーの照射により前記樹脂層を硬化させる第2の工程と、を有する。

【0007】また、第2の発明に係る複合型光学素子の製造方法は、第1の発明に係る複合型光学素子の製造方法において、前記第1の工程は、少なくとも2つの段階に分割されており、第2の工程よりもエネルギーが小さくならない範囲で、後の段階ほどエネルギーを小さくする。

【0008】さらに、第3の発明に係る複合型光学素子の製造方法は、第1または第2の発明に係る複合型光学素子の製造方法において、前記第2の工程は、金型を樹脂層から剥離した後に行う。

【0009】すなわち、第1の発明に係る複合型光学素子の製造方法は、基材の成形面と金型の光学面との間に形成されたエネルギー硬化型の樹脂層を大きなエネルギーの照射により概略硬化させ、その後、前記大きなエネルギーよりも小さなエネルギーの照射により前記樹脂層を硬化させる。

【0010】また、第2の発明に係る複合型光学素子の製造方法は、基材の成形面と金型の光学面との間に形成されたエネルギー硬化型の樹脂層を大きなエネルギーから小さなエネルギーに段階的に変更したエネルギーの照射により概略硬化させ、その後、前記段階的に小さくなったエネルギーよりも小さなエネルギーの照射により前



記樹脂層を硬化させる。

【0011】さらに、第3の発明に係る複合型光学素子の製造方法は、基材の成形面と金型の光学面との間に形成されたエネルギー硬化型の樹脂層を大きなエネルギーの照射により概略硬化させ、金型を樹脂層から剥離した後、前記大きなエネルギーよりも小さなエネルギーの照射により前記樹脂層を硬化させる。

### 【0012】

【発明の実施の形態】図1に示すように、複合型光学素子を製造する際のエネルギー硬化型樹脂の硬化は、照射時間の経過とともに硬化率が上がる。そして、硬化率が70%を越えると、ほぼ樹脂の流動性もなくなり、樹脂層が概略硬化した状態となる。また、硬化の初期段階では、硬化の進み方が速いが、硬化率が高くなると硬化の進み方は遅くなる。さらに、樹脂層の効率上昇速度は、樹脂層に照射するエネルギーが大きいほど速い。したがって、樹脂層の硬化時間を短縮するためには、樹脂層に照射するエネルギーを強くすればよい。

【0013】これに対し、樹脂層の硬化の初期段階では、わずかなエネルギーの強度の変化でも、硬化速度に大きな影響があるが、樹脂が概略硬化した後は、多少のエネルギー強度の変化では、ほとんど樹脂層の硬化速度が変わらない。したがって、樹脂層が概略硬化するまでのエネルギー強度を大きくすることが、樹脂層の硬化時間を短縮するためには、もっとも効果的だと言える。

【0014】以上のことから、本発明の複合型光学素子の製造方法は、樹脂層を硬化するためのエネルギーの照射が2つの工程に分割されている。まず、樹脂層を硬化する第1の工程では、強いエネルギーを樹脂層に照射するが、この時、樹脂層は10秒程度で流動性がなくなり概略硬化される。ここで、強いエネルギーすなわち大きなエネルギーとは、50～300mW/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは150～200mW/cm<sup>2</sup>を意味する。ただし、第1の工程によるエネルギー照射だけでは、樹脂層内に未硬化成分が残るので、この時点では耐候性に優れた複合型光学素子とはなっていない。

【0015】そこで、第1の工程に続いて、さらにエネルギーを照射する第2の工程を設ける。そして、この第2の工程では、第1の工程よりも弱いエネルギーを照射する。この第2の工程の目的は、第1の工程で概略硬化した樹脂層の硬化率をさらに高めることである。ここで、弱いエネルギーすなわち小さなエネルギーとは30～150mW/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは80～120mW/cm<sup>2</sup>を意味する。また、照射時間は3～10分程度である。そして、この段階では樹脂層の硬化率はゆっくり上昇するため、わずかばかりエネルギー強度を上げても、硬化時間に大差はない。

【0016】一方、エネルギー強度は距離の2乗に逆比例するが、樹脂層からエネルギー源を離すと、それだけ照射可能な面積は広がる。したがって、同時に多数の複

合型光学素子の樹脂層が硬化可能となる。つまり、エネルギー源を有効利用することができ、少ない設備で大量の複合型光学素子の製造が可能になる。もちろん、樹脂層からエネルギー源を離す代わりに、樹脂層近傍に設置したエネルギー源を、複数の複合型光学素子に分配する等の方法でも同様な効果が得られる。

【0017】また、エネルギー源から照射されるエネルギーを、複数の複合型光学素子に分配するために、エネルギーを照射する第1の工程のエネルギー強度を、段階的に弱くすることにより、エネルギー源を有効利用することもできる。

【0018】さらに、エネルギーを照射する第1の工程が終了した複合型光学素子の樹脂層は、概略硬化しているので、金型から樹脂層を離しても、樹脂層が変形する等の問題は発生しない。ただし、剥離した複合型光学素子は、樹脂層が概略硬化しただけなので、さらにエネルギーを照射することにより、樹脂層の硬化率を高めなければならない。しかし、この複合型光学素子は1個ずつ硬化する必要はなく、多数個まとめて一括で硬化してもよい。したがって、金型を伴う設備の占有時間が減少し、同時にエネルギーを照射する第2の工程の作業効率も上がり、一層の大量生産が可能になる。

【0019】【発明の実施の形態1】本発明の実施の形態1を図2～図5に基づいて説明する。図2～図5は本実施の形態の複合型光学素子の製造工程を示す図である。

【0020】本発明の実施の形態1では、図2に示すように、光学素子の基材として成形面（樹脂層を載置する面）が凹面で、非成形面（樹脂層を載置しない面）が凸面のガラス製の基材2を用い、成形面にエネルギー硬化型樹脂としての紫外線硬化型樹脂（以下、樹脂と称する）からなる樹脂層3を硬化形成して図5に示すような複合型光学素子6を製造した。基材2は直径が22mmで、成形面には直径20mmまでは曲率半径60mmの凹面とした研磨面2aが形成され、直径20mmよりも外側（外縁部）に基材2の中心軸に対して垂直な平面2bがスリ面に形成されている。一方、基材2の非成形面2cは、基材2の外周部近傍まで形成された曲率半径30mmの凸面とした研磨面に形成されており、基材2の中心軸上の厚さは3mmとなっている。なお、基材2の成形面には、予め公知の方法により基材2と樹脂層3の密着性を向上するためのシランカップリング剤による処理がなされている。さらに、基材2に供給する樹脂5の供給量は、その供給量にバラツキが生じた場合においても、樹脂層3の最外周部が成形面の研磨面2aからはみ出さないように予め設定されている。

【0021】次に、図2～図5を用いて複合型光学素子を製造する方法を説明する。複合型光学素子の製造には、図3に示すように、所望の樹脂層3の表面3aを形成するための光学面1aを有し、直径が20mmで、か



つ中心軸が基材2の中心軸と同一で上下動自在に保持された金型1を用いる。

【0022】まず、図2に示すように、樹脂5を基材2の研磨面2a上に必要量(前記した予め設定された量)供給する。次に、金型1を下降させて基材2の研磨面2aに近づけ、図3に示すように、金型1の光学面1aで研磨面2a上の樹脂5を外周方向に押し広げる。そして、基材2の研磨面2aと金型1の光学面1aとの間で広げられた樹脂5が所望の厚さの樹脂層3を形成する位置で金型1の下降を停止する。このときの樹脂層3の形状は、中心軸上の厚さが0.2mm、表面3aの曲率半径が4.5mm、光学有効直径が19mmである。そして、樹脂層3の最外周部は、光学有効直径より外側に到達しており、かつ基材2の平面2bまでは到達していない。

【0023】次に、樹脂層3に大きなエネルギーを照射する第1の工程として、基材2の下方から不図示の紫外線照射手段により $200\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を樹脂層3の全面に10秒照射して樹脂層3を概略硬化する。

【0024】続いて、樹脂層に第1の工程よりも小さなエネルギーを照射する第2の工程として、基材2の下方から不図示の紫外線照射手段により $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を250秒照射する。その結果、樹脂層3はほぼ完全に硬化し、金型1、基材2および硬化した樹脂層3が一体となった密着体が形成される。また、この第2の工程では、照射するエネルギー強度が、第1の工程で照射するエネルギー強度の半分なので、エネルギーを2個の複合型光学素子に分配することにより、2個の複合型光学素子を同時に硬化することもできる。

【0025】その後、金型1を上昇して前記密着体を上昇させると、図4に示すように、予め基材2の平面2bの一部の上方に設けられている剥離用の部材4の先端が基材2の平面2bに面接触する。ここで、平面2bに接触する剥離用の部材4の下部は、基材2の平面2bと平行な平面4aに形成されている。そして、基材2の平面2b上の剥離用の部材4の平面4aが接触した部分にまず荷重が集中し、その後荷重が基材2全体に分散する。さらに、前記密着体の上昇を続けると、図5に示すように、容易かつ瞬時に基材2と樹脂層3とが一体となった複合型光学素子6が金型1から剥離されて、所望の複合型光学素子6が得られる。

【0026】本発明の実施の形態1によれば、大きなエネルギーを照射し樹脂層を概略硬化する第1の工程を、わずか10秒で完了することができ、複合型光学素子の製造タクトタイムを大幅に短縮することができる。

【0027】なお、本実施の形態では、基材2上の樹脂5を広げる際に金型1を下降する場合を説明したが、本実施の形態(以下に説明する実施の形態でも同じ)はこれに限定されるものではなく、金型1を固定して基材2を金型1の方向に上昇、あるいは金型1を下降しながら

同時に基材2を上昇する等、金型1と基材2とを相対的に近づけ、基材1の光学面1aと基材2の研磨面2aとの距離を所望の値に設定する方法であれば、実施することができ、この場合にあっても実施の形態1と同様な作用、効果を得ることができる。

【0028】【発明の実施の形態2】本発明の実施の形態では、実施の形態1と同様な形状の光学素子の基材2および金型1を用い、実施の形態1と同様な複合型光学素子6を製造した。また、本実施の形態では、基材2に供給した樹脂5を金型1により広げる工程までは実施の形態1と同様で、大きなエネルギーを照射する第1の工程以降のみが異なるので、以下、図3～図5を用いて第1の工程から説明する。

【0029】まず、基材2の研磨面2aに供給した樹脂5(図2参照)を広げ樹脂層3を形成する工程が完了した後、樹脂層3に大きなエネルギーを照射する第1の工程として、図3に示す状態で基材2の下方から不図示の紫外線照射手段により $200\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を樹脂層3の全面に10秒照射する。その結果、樹脂層3は概略硬化し、金型1、基材2および硬化した樹脂層3が一体となった密着体が形成される。

【0030】続いて、金型1を上昇して前記密着体を上昇させると、図4に示すように、予め基材2の平面2bの一部の上方に設けられている剥離用の部材4の先端が基材2の平面2bに面接触する。ここで、平面2bに接触する剥離用の部材4の下部は、基材2の平面2bと平行な平面4aに形成されている。そして、基材2の平面2b上の剥離用の部材4の平面4aが接触した部分にまず荷重が集中し、その後荷重が基材2全体に分散する。

さらに、前記密着体の上昇を続けると、図5に示すように、容易かつ瞬時に基材2と樹脂層3とが一体となった複合型光学素子6が金型1から剥離される。また、この時点では樹脂層3は概略硬化しているので、樹脂層3の軸対称形状が崩れることはない。

【0031】次に、樹脂層3に第1の工程よりも小さなエネルギーを照射する第2の工程として、金型1から剥離した複合型光学素子6の樹脂層3に対して不図示の紫外線照射手段により $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を250秒照射する。その結果、樹脂層3はほぼ完全に硬化し、基材2および硬化した樹脂層3が一体となった複合型光学素子6の製造が完了する。なお、この第2の工程では、エネルギーの照射は樹脂層3側からでも、基材2の非成形面2c側からでもよい。

【0032】本発明の実施の形態によれば、大きなエネルギーを照射し樹脂層を概略硬化する第1の工程を、わずか10秒で完了することができ、複合型光学素子の製造タクトタイムを大幅に短縮することができる。また、第1の工程によって樹脂層3が概略硬化した時点で、金型1から基材2と樹脂層3が一体となった複合型光学素子6を剥離しているので、製造設備の金型1の占有時間が



減り、1個の金型で単位時間当たりの生産可能数が多くなる。さらに、小さなエネルギーを照射する第2の工程は、複合型光学素子6を設備から取り出した後になるので、設備形態とは関係なく、同時に多数の複合型光学素子の樹脂層3の硬化が可能である。これにより、1個当たりの樹脂層3の硬化時間を短くすることができる。

【0033】[発明の実施の形態3] 本発明の実施の形態では、実施の形態1と同様な形状の光学素子の基材2および金型1を用い、実施の形態1と同様な複合型光学素子6を製造した。また、本実施の形態では、基材2に供給した樹脂5を金型1により広げる工程までは実施の形態1と同様で、大きなエネルギーを照射する第1の工程以降のみが異なるので、以下、図3～図5を用いて第1の工程から説明する。

【0034】本実施の形態では、第1の工程を2段階に分割して樹脂層3にエネルギーを照射する。まず、基材2の研磨面2aに供給した樹脂5(図2参照)を広げ樹脂層3を形成する工程が完了した後、樹脂層3に大きなエネルギーを照射する第1の工程の第1段階として、図3に示す状態で基材2の下方から不図示の紫外線照射手段により $300\text{ mW/cm}^2$ の紫外線を樹脂層3の全面に5秒照射する。その結果、樹脂層3は50%程度が硬化し、金型1、基材2および硬化した樹脂層3が一体となった密着体が形成される。

【0035】次に、第1の工程の第1段階により硬化した樹脂層3にエネルギーを照射する第1の工程の第2段階として、第1段階と同様に、基材2の下方から不図示の紫外線照射手段により第1段階よりエネルギーの小さい $150\text{ mW/cm}^2$ の紫外線を樹脂層3の全面に3秒照射し、さらに樹脂層3を硬化する。その結果、樹脂層3の概略硬化が完了し、金型1、基材2および硬化した樹脂層3が一体となった密着体が形成される。また、この第2段階では、照射するエネルギー強度が第1段階のエネルギー強度の半分なので、照射するエネルギーを2個の複合型光学素子に分配することにより、2個の複合型光学素子の樹脂層3を同時に概略硬化することもできる。

【0036】なお、このエネルギーを照射する第1の工程は、樹脂層3に照射するエネルギーが、第2の工程よりも小さくならない範囲で、かつ後の段階程エネルギーが小さくなる限りは、3以上の段階に分割することができる。また、第1の工程の各段階における紫外線の照射は、各段階ごとに異なる手段(設備)で行ってもよく、同じ手段(設備)で行ってもよい。同じ手段を用いる場合は、エネルギー源と樹脂層3の間に減衰フィルター等のエネルギー減衰手段を挿入可能に配置し、第2段階のときに挿入してエネルギーを照射することができる。

【0037】次に、金型1を上昇して前記密着体を上昇させると、図4に示すように、予め基材2の平面2bの一部の上方に設けられている剥離用の部材4の先端が基

材2の平面2bに面接触する。ここで、平面2bに接触する剥離用の部材4の下部は、基材2の平面2bと平行な平面4aに形成されている。そして、基材2の平面2b上の剥離用の部材4の平面4aが接触した部分にまず荷重が集中し、その後荷重が基材2全体に分散する。さらに、前記密着体の上昇を続けると、図5に示すように、容易かつ瞬時に基材2と樹脂層3とが一体となった複合型光学素子6が金型1から剥離される。また、この時点では樹脂層3は概略硬化しているので、樹脂層3の軸対称形状が崩れることはない。

【0038】次に、概略硬化した樹脂層3に第1の工程の第2段階よりも小さなエネルギーを照射する第2の工程として、金型1から剥離した複合型光学素子6に $100\text{ mW/cm}^2$ の紫外線を $250\text{ 秒}$ 照射する。その結果、樹脂層3はほぼ完全に硬化し、基材2および硬化した樹脂層3が一体となった複合型光学素子6の製造が完了する。なお、この第2の工程では、エネルギーの照射は樹脂層3側からでも、基材2の非成形面2c側からでもよい。

【0039】本発明の実施の形態によれば、大きなエネルギーを照射し樹脂層を概略硬化する第1の工程を、わずか8秒で完了することができ、複合型光学素子6の製造タクトタイムを大幅に短縮することができる。また、第1の工程の第2段階よって樹脂層3が概略硬化した時点で、金型1から基材2と樹脂層3が一体となった複合型光学素子6を剥離しているので、製造設備の金型1の占有時間が減り、1個の金型で単位時間当たりの生産可能数が多くなる。さらに、小さなエネルギーを照射する第2の工程は、複合型光学素子6を設備から取り出した後になるので、設備形態とは関係なく、同時に多数の複合型光学素子の樹脂層3の硬化が可能である。これにより、1個当たりの樹脂層3の硬化時間を短くすることができる。

【0040】なお、上記した具体的実施の形態から次のような構成の技術的思想が導き出される。

(1) 基材の成形面と金型の光学面との間に形成された紫外線硬化型の樹脂層に紫外線を照射させ、前記樹脂層を硬化させる複合型光学素子の製造方法において、前記紫外線を照射させ前記樹脂層を硬化させる工程は、樹脂層に大きなエネルギーの紫外線を照射して樹脂層を概略硬化させる第1の工程と、第1の工程が終了した前記樹脂層に第1の工程よりもエネルギーの小さな紫外線を照射して前記樹脂層を硬化させる第2の工程と、を有することを特徴とする複合型光学素子の製造方法。

【0041】(2) 前記第2の工程は、金型を樹脂層から剥離した後、複数の樹脂層を同時に硬化することを特徴とする前記(1)記載の複合型光学素子の製造方法。

【0042】前記(1)記載の複合型光学素子の製造方法によれば、樹脂層を硬化する工程において、樹脂層の



硬化時間を短縮できるため、複合型光学素子の製造タクトタイムを短縮することができるとともに、エネルギー源を有効に利用して少ない設備で大量の複合型光学素子を製造することができるため、大量の複合型光学素子を低コストで製造することができる効果を奏する。

【0043】また、前記(2)記載の複合型光学素子の製造方法によれば、前記(1)の効果に加え、第1の工程に比べ比較的長い樹脂の硬化時間を要する第2の工程における1個当たりの硬化時間を短くすることができる。ので、複合型光学素子の製造タクトタイムをより短縮することができるとともに、大量の複合型光学素子をより低コストで製造することができる。

#### 【0044】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1による本発明の複合型光学素子の製造方法によれば、樹脂層を硬化する工程において、樹脂層の硬化時間を短縮できるため、複合型光学素子の製造タクトタイムを短縮することができるとともに、エネルギー源を有効に利用して少ない設備で大量の複合型光学素子を製造することができるため、大量の複合型光学素子を低コストで製造することができる効果を奏する。

【0045】また、請求項2による本発明の複合型光学素子の製造方法によれば、請求項1の効果に加え、樹脂層を硬化する工程において、樹脂層の硬化時間をより短縮できるため、複合型光学素子の製造タクトタイムをより短縮することができる効果を奏する。 \*

\* 【0046】さらに、請求項3による本発明の複合型光学素子の製造方法によれば、請求項1または請求項2の効果に加え、基材上の樹脂層を硬化するときの金型の占有時間を減少できるため、1個の金型で複合型光学素子を製造できる単位時間当たりの生産可能数が多くなるといった効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】複合型光学素子の樹脂層の硬化率と照射時間との関係を示す図である。

10 【図2】本発明の各実施の形態における樹脂を基材上に供給した状態を示す図である。

【図3】本発明の各実施の形態における樹脂層を形成した状態を示す図である。

【図4】本発明の各実施の形態における金型と複合型光学素子を剥離する状態を示す図である。

【図5】本発明の各実施の形態における金型と複合型光学素子を剥離した状態を示す図である。

#### 【符号の説明】

1 金型

20 1a 光学面

2 光学素子の基材

2a 研磨面

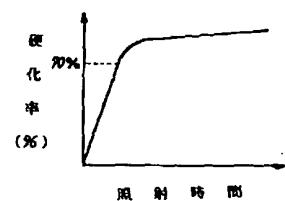
2b 平面

3 樹脂層

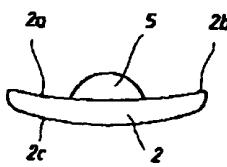
5 樹脂

6 複合型光学素子

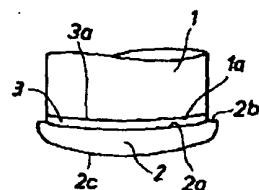
【図1】



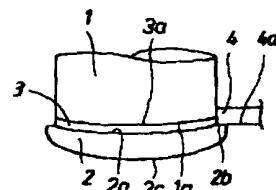
【図2】



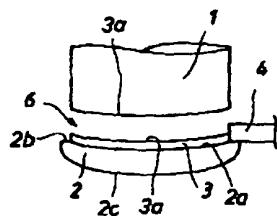
【図3】



【図4】



【図5】





## (54) ASPHERICAL LENS

(11) 62-258401 (A) (43) 10.11.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-101149 (22) 2.5.1986  
 (71) CANON INC (72) HARUO TOMONO(1)  
 (51) Int. Cl'. G02B1/04,G02B3/02

**PURPOSE:** To lower the rate of shrinkage by curing and to provide excellent shape accuracy by subjecting a compsn. contg. a specific (meth)acrylate and photopolymer initiator to polymn. curing by UV rays to form a resin layer curable by UV rays.

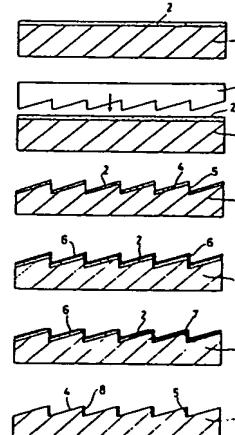
**CONSTITUTION:** The compsn. contg. the bi- ~ tetrafunctional urethanemodified polyester (meth)acrylate obtd. by bringing a diisocyanate and the (meth)acrylate having a hydroxyl group in the molecule into reaction with a polyester oligomer obtd. by bringing a polybasic acid and polyhydric alcohol into reaction, trifunctional (meth)acrylate, monofunctional (meth)acrylate and the photopolymer initiator is subjected to the polymn. curing by the UV rays to form the resin layer curable by UV rays on the surface of an aspherical lens. The aspherical lens provided with the high shape accuracy is thus obtd. without spoiling the various characteristics such as high-temp. and high-humidity environmental resistance characteristic and hardness necessary as an optical lens.

## (54) PRODUCTION OF FRESNEL PLATE HAVING LIGHT ABSORPTIVE LAYER

(11) 62-258402 (A) (43) 10.11.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-96045 (22) 25.4.1986  
 (71) TOPPAN PRINTING CO LTD (72) HIDEO ONODERA  
 (51) Int. Cl'. G02B3/08,B29D11/00

**PURPOSE:** To easily produce a Fresnel plate to press-molding a transparent resin plate coated with a water soluble resin to a Fresnel shape and providing a water soluble resist only on the Fresnel slopes.

**CONSTITUTION:** The water soluble resin 2 such as PVA is coated over the entire surface of the transparent resin plate 1 consisting of an acrylic resin or the like by using a spin coater such as whirler and a metallic mold 3 for Fresnel molding as a stripe type is heated to 120~180°C and is pressurized from the coating surface of the resin 2 to mold the surface of the resin plate 1 to the Fresnel shape consisting of the Fresnel slopes 4 and Fresnel vertical faces 5. The coating layer of the water soluble resin 2 remains on the slopes 4 and the stock surface of the resin plate 1 is exposed on the vertical faces 5 as a result thereof. A light absorptive coating compd. 6 such as oily black coating compd. is then coated over the entire surface of the Fresnel faces 4, 5 and only the coating compd. 6 on the acute-angle Fresnel projecting parts 7 are wiped away and dried. The fresnel plate having the light absorptive layer 8 by the coating compd. 6 only on the vertical faces 5 is obtd. when the coating compd. 6 on the slopes is removed by dissolving the water soluble resin 2 by water or ethyl alcohol.



## (54) PLASTIC MIRROR

(11) 62-258403 (A) (43) 10.11.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-101134 (22) 2.5.1986  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) KATSUICHI KAWASAKI(1)  
 (51) Int. Cl'. G02B5/08,B60R1/02,G02B5/00

**PURPOSE:** To obtain a mirror substrate which is less warped by moisture adsorption, is highly resistance to weather, forms inconspicuous double image and has substantial rigidity by specifying the quality, compsn. and thickness of a transparent plastic base material.

**CONSTITUTION:** The plastic mirror is made of the transparent plastic substrate and metallic reflective film as min. consisting elements and the transparent plastic substrate is constituted of the material which has 0.5~5mm thickness,  $\geq 1.3\%$  satd. water absorptivity C\* of the substrate,  $\geq 0.2\text{mm}^2/\text{day}$  coefft. D of moisture diffusion and  $\leq 1.56$  refractive index and is not crazed after 5 weeks of a weatherability test. The reflected images are blurred if the reflectivity is  $<30\%$ . The rigidity is small if the thickness is  $<0.5\text{mm}$  and the double images are conspicuous if the thickness exceeds 5mm. The warpage by moisture absorption is increased if C\* exceeds 1.3% or the coefft. D is  $<0.2\text{mm}^2/\text{day}$ . The reflectivity decreases if the substrate is crazed within 5 weeks of the weatherability test and such substrate is, therefore, not suitable as the mirror substrate.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-258401

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 02 B 1/04  
3/02

識別記号

厅内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月10日

7915-2H  
7448-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 非球面レンズ

⑮ 特願 昭61-101149

⑯ 出願 昭61(1986)5月2日

⑰ 発明者 友野 晴夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑰ 発明者 土志田 嘉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑰ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑰ 代理人 弁理士 若林 忠

明細書

1. 発明の名称

非球面レンズ

2. 特許請求の範囲

母材となるガラスレンズ表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けた非球面レンズにおいて、該紫外線硬化型樹脂層が、

(A) 多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られるポリエステルオリゴマーに、ジイソシアネート及び、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる2~4官能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートと

(B) 3官能(メタ)アクリレートと

(C) 単官能(メタ)アクリレートと

(D) 光重合開始剤

とを含有する組成物を紫外線により重合硬化したものであることを特徴とする非球面レンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は写真撮影用カメラ、ビデオカメラ、顕微鏡、望遠鏡あるいは光学ディスクピックアップ部品等の光学系を構成している非球面レンズのうち、母材となるガラスレンズの表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けたことを特徴とする非球面レンズに関するもの。

(従来の技術)

従来、上述の様な非球面レンズの樹脂層に紫外線硬化型樹脂を用いた例は多くあるが、従来の紫外線硬化型樹脂組成物は、硬化後の耐熱性、耐湿性や硬度等を良好にすることと、硬化成形時の形状精度を高くすることとを両立することが不可能であった。

たとえば、従来から使用されている光硬化型アクリレート系樹脂のうち多官能系のものは、レンズ材料としての光線透過率、硬さが良好で、しかも耐高温高湿環境特性や耐光性は良好であるが、硬化収縮率が大きく形状精度が出しにくい、という問題があった。

また、最近開発された紫外線硬化型のエポキシ



系樹脂は、収縮率が3%程度で、従来からあるアクリレート系樹脂の収縮率8~9%程度に比較して小さいため所望の形状精度が出しやすい。しかし、光硬化型のエポキシ系樹脂には重合開始用酸触媒等が使われているため耐高温高湿環境特性が悪く、またエポキシ特有の着色がありそれに起因すると考えられる耐光性にも問題があり実用化が困難であった。

上記のような樹脂自体の問題点を解決するために2層構造の樹脂層を設けたレンズが知られている(特開昭60-66644)。これは、収縮率が比較的小さく形状精度は出しやすいが硬度が低く吸湿しやすい、従って耐高温高湿環境特性が悪い紫外線硬化型アクリレート系樹脂層の上に、収縮率は大きいが耐高温高湿環境特性が良好で硬度の高い多官能の紫外線硬化型アクリレート樹脂の薄い層を設けたレンズである。このレンズは、各層の特性を備えていて優れたものではあるが、製造するためには紫外線硬化の工程を2度行なわなければならず生産設備が増える、工程が長くなりスペース

を設けた非球面レンズを提供することにある。また、表面層(紫外線硬化型樹脂層)が一層構造であり、加圧することなく優れた形状精度を出せる非球面レンズを提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明の上記目的は母材となるガラスレンズ表面に紫外線硬化型樹脂層を所望の形状に設けた非球面レンズにおいて、該紫外線硬化型樹脂層が、  
(A)多塩基酸と多価アルコールを反応させて得られるポリエステルオリゴマーに、ジイソシアネート及び、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる2~4官能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートと  
(B)3官能(メタ)アクリレートと  
(C)単官能(メタ)アクリレートと  
(D)光重合開始剤とを含有する組成物を紫外線により重合硬化したものである非球面レンズによって造成される。

第1図に本発明の非球面レンズの構成を示す。

をとる、時間がかかる等の問題があり、コストアップにつながるものであるため、大量ロット製品にしか適用ができなく実用化の範囲がせまいものである。

また、上記のような樹脂自体の問題点を解決するため、硬化時に加圧するという成形方法が知られている。この方法は多官能のアクリレートよりも樹脂組成物を硬化させるときに、母材レンズと金型の間隔をせばめる方向に加圧する方法である。この方法を用いると、成形される樹脂の形状精度は上がるが、低圧ではあまり効果がないためある程度の圧力をかける必要がある。その結果工程中母材レンズが割れるおそれがあり、強度の高い材質のレンズや厚いレンズにしか使用できないという問題点があった。

本発明は上記問題点に鑑み成されたものであり、その目的は紫外線硬化型アクリレート系樹脂の硬度の高さ、耐高温高湿環境性、光線透過率の良さ、耐光性等、光学レンズに必要な物性をそこなうことなく、さらに硬化収縮率の小さな表面層

本発明の非球面レンズは、母材1の上に紫外線硬化型樹脂層2が積層されてなる。

母材は、通常の光学用ガラスの球面研磨により作成した安価なレンズである。紫外線硬化型樹脂層2は、母材に比べて薄く、通常は10~300μmの平均厚みを持ち、光軸に対して回転対称な非球面形状を有する。

本発明のレンズは、所望の非球面形状とは反対の転写層をもつ非球面金型に、一定量の紫外線硬化型モノマー液を流し、その上に、非球面にしようとする母材レンズ面を、金型との間隔を一定に保つよう金型面に向けて固定し、レンズ側から紫外線を照射し、加圧することなくモノマーを重合硬化させた後金型を剥離させることにより得られる。

本発明の非球面レンズは、第1図のように母材の凸面側に樹脂層を設けるものに限らず、变形例として第2図に示すように、母材レンズの凹面側に樹脂層を設ける場合や、第3図に示すように母材レンズの両面に樹脂層を設けてよい。さら



に、樹脂とガラスの密着度を向上させるために第5図に示すように通常接着力向上のため使用されるシランカップリング材等をガラス面に塗布してから樹脂層を設けてもよい。また、樹脂層を設けた後に、第6図のように樹脂層の上に防湿のための保護層や反射防止のための蒸着膜を1層または2層以上設けてもよい。

本発明は、非球面レンズを目的にしたものであるが、フレネルレンズ、カメラのピント板、ビームスプリッター等に見られるような山形のくりかえし形状を施す(第4図)、用途にも応用が可能である。

本発明の非球面レンズに使用される紫外線硬化型樹脂層2をなす(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分について以下に説明する。

(A)成分は、多価アルコールと多塩基酸とのがなすポリエステルオリゴマーを主鎖骨格としており、このポリエステルオリゴマーは少くとも2～4価のアルコールか2～4塩基酸が使用されて合成されたものである。(A)成分は、このポリエス

7

タル酸、テレタル酸、(無水)コハク酸、アシピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が使用される。

前記3あるいは4価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールモノアリルエーテルあるいはペンタエリスリトール等が使用される。

また2価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、水素化ビスフェノールA、2,2'-ジ(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ベンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトールジアリルエーテル等が使用される。

9

テルオリゴマーの主鎖および側鎖の末端部分のヒドロキシル基に、ジイソシアネートの一端のイソシアナト基が結合し、該ジイソシアネートのもう一端のイソシアナト基に、ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートが結合してなる、2～4官能ウレタン変性ポリエステル(メタ)アクリレートである。

前記4塩基酸としては、無水ピロメリット酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボンキシフェニル)メタン二無水物等の4塩基酸等が使用される。

前記3塩基酸としては、無水トリメリット酸等の3塩基酸；無水ピロメリット酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボンキシフェニル)メタン二無水物等の4塩基酸を部分エステル化して得た3塩基酸等が使用される。

また、2塩基酸としては、無水フタル酸、イソ

8

前記ジイソシアネートとしては、トリエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等が使用される。

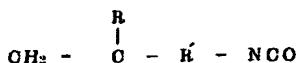
前記ヒドロキシル基を分子中に有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロビル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンジアクリレート等が使用される。

(A)成分は、多価アルコールと多塩基酸とを総合反応させてポリエステルオリゴマーを得、続いてジイソシアネートを付加反応させ、更に(メタ)アクリレートを付加反応させて得られる。

(A)成分として、他に一般式

10





(Rは水素又はメチル基、R'は- $\text{OC}_n\text{H}_{2n-1}$   
(nは1~8の整数)で表わされる、不飽和  
基を有するイソシアネート類を使用する事も可能  
で、この場合は、前記ポリエステルオリゴマーの  
主鎖および側鎖の末端部分のヒドロキシ基ニ、イ  
ソシアナト基を反応させる事により、ウレタン変  
性ポリエステル(メタ)アクリレートが得られ  
る。該イソシアネート類は、例えば、2-イソシア  
ネートメチル(メタ)アクリレート、2-イソシア  
ネートエチル(メタ)アクリレート、2-イソシア  
ネートプロピル(メタ)アクリレート、2-イソシア  
ネートオクチル(メタ)アクリレート、P-イソ  
プロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシア  
ネート、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベ  
ンジルイソシアネート、P-エチレニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -  
ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル  
- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート等が  
挙げられる。

11

ネートエステル、0-ベンゾイル-メチルベンゾ  
エート、p-クロロベンゾフェノン、p-ジメチルア  
ミンベンゾフェノン等のベンゾフェノンの置換誘  
導体、ベンゾイン及びベンゾインアリルエーテル、  
アルキル基がメチル、エチル、イソブチル、  
イソプロピル等であるベンゾインアルキルエーテ  
ル等のベンゾインの置換誘導体、アセトフェノン  
及びジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシ  
クロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチル  
ケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェ  
ノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキ  
シ-2-メチルプロピオフェノン等のアセトフェノ  
ンの置換誘導体、ベンジル、及び1-フェニル-1,2  
-プロパンジオン-2-0-ベンゾイルオキシム等の  
オキシム系化合物、等から選択された1種又は2  
種以上を用いる。

前記(A)成分、(B)成分のポリエステルオリゴ  
マー合成時の縮合反応は、公知の方法で加熱反応  
させれば良く、例えば、原料仕込み後 150~  
250°Cで攪拌下に反応させ、酸価が目標値になっ

13

(C) 成分の3官能の(メタ)アクリレートとし  
ては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリ  
レート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシ  
アヌレートのトリ(メタ)アクリレート、トリス  
(ヒドロキシプロピル)イソシアヌレートのトリ  
(メタ)アクリレート等があげられる。

(D) 成分の单官能の(メタ)アクリレートとし  
ては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチ  
ル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル  
(メタ)アクリレート、ジシクロベンチル  
(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)ア  
クリレート、ボロニル(メタ)アクリレート、  
フェニル(メタ)アクリレート、ハロゲン置換  
フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル  
(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -ナフチル(メタ)ア  
クリレート、 $\beta$ -ナフチル(メタ)アクリレ  
ト、ジシクロベンチルオキシエチルアクリレート  
等があげられる。

(E) 成分の光重合開始剤としては、ベンゾフェ  
ノン及びヒドロキシベンゾフェノンメタンスルホ  
ン酸等があげられる。

12

た所で反応終了させる。以上において、多塩基酸  
と多価アルコールの使用割合は、当量比で1:2  
前後が好ましいが、分子量、残存アルコール基數  
等に応じて変えられる。

本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層に  
おいては、前記(A)成分は耐湿性や耐熱性や耐紫  
外線性等の耐環境性を良好に保つための成分で、  
通常は10~90重量%、好ましくは25~70重量%使  
用する。10重量%未満では耐環境性が劣り、90重  
量%を越えると、粘度の増加が著しく、作業性が  
低下するためである。

また(B)成分は硬度、熱変形温度等の物性を向  
上させるための成分で、通常は10~70重量%使  
用する。10重量%以下では前記物性の向上は望まれ  
ず、70重量%を超えると硬化物が脆くなったり、  
硬化時の収縮率が大きくなり加工精度が悪くなる  
ためである。

また(C)成分は、本発明の非球面レンズの紫外  
線硬化型樹脂層の成形時の流動性や粘度、硬化物  
物性等のバランスを調整するための成分であり、

14

—4—



所望の配合量使用されるが、通常前記(A)と(B)とを有する樹脂組成物 100重量部に対し、20~400重量部程度である。

また(D)成分は、照射された光を吸収して重合を開始させる能力を有する成分で、硬化性、硬化物性等から所望の配合量使用されるが、通常前記(A)~(C)の樹脂組成物に対し 0.6~10重量部程度である。

本発明の非球面レンズの紫外線硬化型樹脂層には、必要に応じて公知の重合促進剤、重合防止剤、触型剤、表面平滑剤、消泡剤等を添加する事も出来る。

紫外線照射に用いる光源は、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノランプ等が使用される。

#### (実施例)

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### 製造例-1

コンデンサ、窒素ガス導入管、温度計、攪拌機

15

室温まで冷却後、イソホロンジイソシアネート 222g、ヒドロキシプロピルアクリレート 156g、ジブチル錫ジラウレート 0.14g を添加して反応系の温度が 80°C を越えない様に穏やかに加熱させながら 3 時間反応後、100°C まで 1 時間かけて昇温後、3 時間反応させてウレタン変性ポリエステルアクリレート(I)を得た。

#### 非球面レンズの物性テスト試験例 1~6

上記製造例 1、2 で得られたウレタン変性ポリエステルアクリレートを、第 1 表に示す他の成分と同様に示すような配合割合で混合して 6 種類の組成物(本発明に係る樹脂層の組成物 1、2 と比較組成物 1~4)を得た。

これらの組成物を、Φ=40.5mm、R1=41.34mm 凸、R2=203mm 凹、中心厚=11.33mm、材質 BK7 の母材球面レンズの R1 凸面側に、中心厚みが 150 μm で R=41.49mm になるように前記製法に従って、球面樹脂層を設けて、6 種類の複合型球面レンズを得た。

#### (1) 形状精度

17

を取付けた四ッ口フラスコに、無水トリメット酸 86g、プロピレンジコール 228g、無水フタル酸 111g を仕込み窒素雰囲気下に加熱攪拌する。

150°C まで昇温後 2 時間保持し、その後徐々に昇温して 200°C で反応を進め、酸価が 5 以下となった所で反応を終了した。室温まで冷却後、イソホロンジイソシアネート 277g、2-ヒドロキシエチルアクリレート 174g、ジブチル錫ジラウレート 0.17g を添加して反応系の温度が 80°C を越えない様に穏やかに加熱させながら 3 時間反応後、100°C まで 1 時間かけて昇温後、3 時間反応させてウレタン変性ポリエステルアクリレート(I)を得た。

#### 製造例-2

製造例-1 と同様にしてトリメチロールプロパン 54g、テトラヒドロ無水フタル酸 182g、1,3-ブチレンジコール 108g を仕込み窒素雰囲気下に加熱攪拌する。150°C まで昇温後 2 時間保持し、その後徐々に昇温して 200°C で反応を進め、酸価が 5 以下となった所で反応を終了した。

16

上記のようにして得られた複合型球面レンズの面形状をサイゴ干渉測定機により観測し、得られた干渉模の乱れから、形状精度を求めた。その結果を第 1 表に示す。

#### (2) 硬化収縮率

JISK-7112 に基づき、ピクノメーターを用いて硬化前(液状)と硬化後(前記注型板)の比重を測定し、その比重差を硬化後の比重で除した数値を硬化収縮率とした。

#### (3) 耐高温高湿環境特性

得られたレンズを 70°C 85%RH の高温高湿槽中に 500 時間放置し、放置前の外観、顯微鏡観察(X200)、形状制度等をチェックした。

#### (4) 鉛筆硬度

各硬度の鉛筆によりレンズ表面に対しひっかき試験を行ない、樹脂面上にキズのつかなかった最高の硬度を鉛筆硬度とした。

比較組成物 1~4 においては、形状精度が ±1.2 μm 以上であり、しかも高温高湿環境に置いた場合の外観変化や、硬度の低下を起こしている

18



のに対し、本発明に係る樹脂層の組成物1、2においては、形状精度は±0.6 μm以下と良好な値を示し、撮影用光学レンズとして充分使用できるものであり、かつ耐高温高湿環境特性や硬度の低下が見られなかった。

#### 実施例 1

本発明に係る樹脂層の組成物1を用いて市販の1眼レフカメラ用レンズに使用されている非球面レンズと同形状のレンズを作成し、形状を接触式非球面測定機により測定した結果を第7図に示す。n=2で測定したところ、いずれも最大誤差±0.6 μm以内におさまり、当樹脂配合物を使用すると、非球面形状が精度良く成形されることを確認した。

測定箇所	比較組成物				表面に凹凸発生しない場合
	1	2	3	4	
A ガラス基盤上アクリル子ステー	50	-	50	-	表面に凹凸発生しない場合
B トリガローブルゴーブラン	-	50	-	50	表面に凹凸発生しない場合
C シクロヘキサンジカルレート	50	-	50	-	表面に凹凸発生しない場合
D シルドロキシジクロヘキシ	1	1	1	1	表面に凹凸発生しない場合
測定箇所	表面	表面	表面	表面	表面
表面精度 (μm)	±0.8	±0.6	±1.5	±1.2	±2.4

19

20

#### (発明の効果)

- 以上のように本発明の複合型非球面レンズは・耐高温高湿環境特性、硬度等の光学レンズとして必要な諸特性をそこなうことなく、高度の形状精度を備えており、
  - 紫外線硬化型樹脂層が一層構造であるため、余分な生産設備が不用で、生産工程も短縮され、下障コストが低下するため、小ロットの生産等も可能である。
  - また、紫外線硬化型樹脂層の硬化収縮率が小さく、硬化時加圧が不用であるため、加圧すると割れやすい材質のレンズや薄肉レンズにも使用でき、レンズの形状や材質(屈折率)に応じた設計が可能になる。
- 等の効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の非球面レンズの断面図であり、第2図、第3図、第5図、第6図は本発明の非球面レンズの他の態様例であり、第4図は山形のくりかえし形状を有する複合型光学素子であ

り、第7図は非球面レンズの形状精度の測定結果を示すグラフである。

- 1 : 母材ガラス基盤
- 1a : 複合型光学素子の基盤
- 2 : 非球面樹脂層
- 3 : 山形のくりかえし形状を設けた樹脂層
- 4 : シランカップリング材等の層
- 5 : 防護保護層又は反射防止膜層

特許出願人 キヤノン株式会社  
代理人 若林忠

21

22

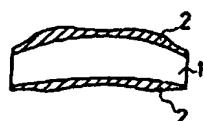




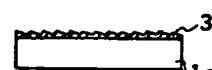
第 1 図



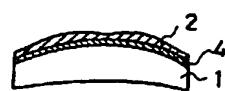
第 2 図



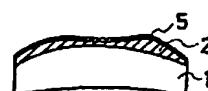
第 3 図



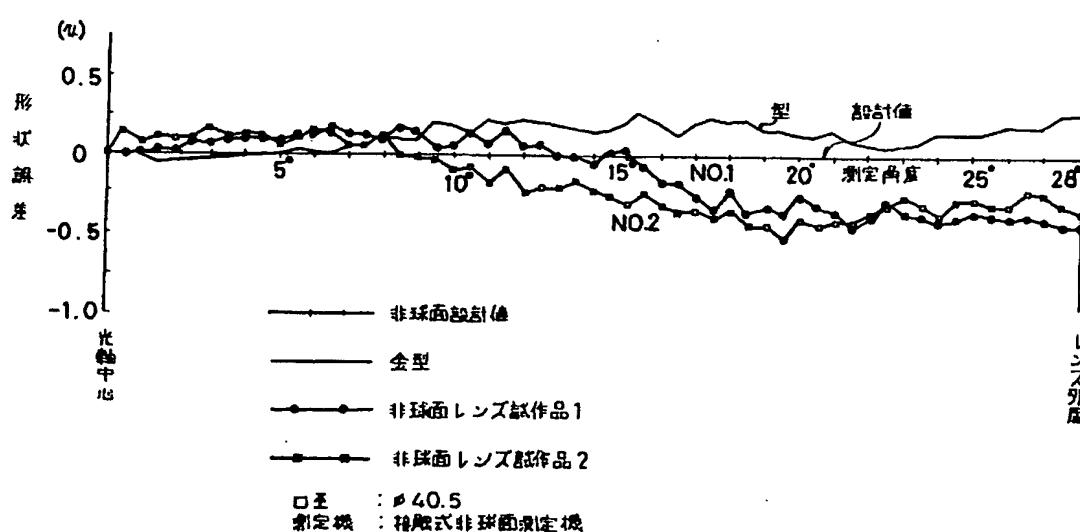
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図 複合非球面レンズの形状誤差



手 続 補 正 書 (自発)  
昭和61年 7月11日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 昭和61年特許願第101148号

2. 発明の名称

非球面レンズ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
(100) キヤノン株式会社

4. 代理人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番20号  
第16興和ビル8階  
氏 名 弁理士(7021) 若林 忠  
電話(585)1882



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

明細書第20頁にある第1表を以下の表に訂正する。

第 1 表

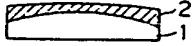
		本発明系組成物		比較組成物				
		1	2	1	2	3	4	
組成	A	ウレタン変性ポリエスチルアクリレート(I)	50	-	5	85	-	
		ウレタン変性ポリエスチルアクリレート(II)	-	50	-	-	50	
B		トリメチロールプロパントリメタアクリレート	20	-	50	-	-	
		トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート	-	20	-	-	5	
C		シクロヘキシルアクリレート	30	-	45	5	-	
		ベンジルアクリレート	-	30	-	-	45	
D		1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	1	1	1	1	1	
物性	硬化収縮率(%)		5.0	5.3	7.5	點 頭 取 扱 い 難 い め	8.3	8.8
	耐高溫高湿環境特性		変化なし	変化なし	表面に凹凸発生		変化なし	表面に凹凸発生
	鉛筆硬度		H	H	B		2B	2H
	形状精度(μ)		±0.6	±0.6	±1.5		±1.2	±2.4



- (54) PRODUCTION OF OPTICAL ELEMENT  
 (11) 63-47702 (A) (43) 29.2.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-190480 (22) 15.8.1986  
 (71) CANON INC (72) HARUO TOMONO  
 (51) Int. Cl. G02B3/02, C08F2/48

**PURPOSE:** To enable formation of a resin layer consisting of a UV curing resin with good accuracy without deteriorating the weatherability in particular thereof by projecting UV rays of small energy onto the UV curing resin on a glass base material, then projecting the UV rays of the energy larger than the energy of said UV rays thereto to form the resin layer on the glass base material.

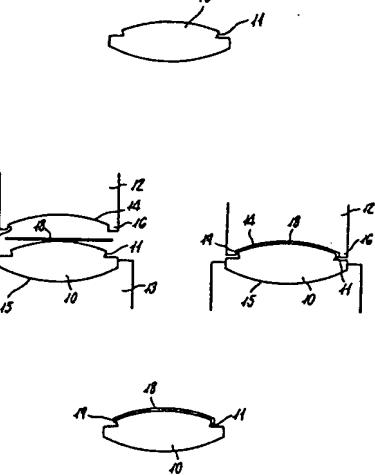
**CONSTITUTION:** A proper amt. of the UV curing resin is poured onto an aspherically faced metallic mold having the transfer surface of the shape reverse from a desired aspherical face shape and a base material lens 1 is superposed thereon in such a manner as to maintain the specified space from the metallic mold. The UV rays of the small energy are then projected from the lens 1 side to the UV curing resin on the lens 1 to partially cure said resin; thereafter, the UV rays of the energy larger than the energy of said rays is further projected to the resin to cure the resin and to form the resin layer 2. The UV rays of the small energy of about 0.5~10mW/cm<sup>2</sup> is preferable as the UV rays to be used in the 1st stage. The UV rays to be used in the 2nd stage are required to have the energy larger than the energy of the rays used in the 1st stage; more specifically, about 10~500mW/cm<sup>2</sup>.



- (54) MOLDING METHOD FOR LENS  
 (11) 63-47703 (A) (43) 29.2.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-190963 (22) 14.8.1986  
 (71) RICOH CO LTD (72) TOSHIO KOBAYASHI  
 (51) Int. Cl. G02B3/02

**PURPOSE:** To rigidly and surely hold a fusing state between a molding material and a thin plate glass by forming a step part on the outside of an effective aperture of the molding material along its peripheral edge and calking the peripheral edge of the thin plate glass with the step part of the molding material.

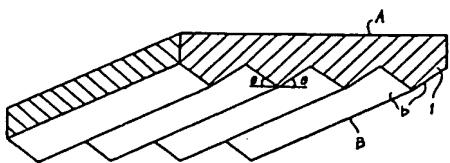
**CONSTITUTION:** The molding material 10 is preparatorily molded by glass to form the step part 11. The lower preparatorily molded face of the heated molding material 10 is engaged with a pressurizing face 15 of a lower metal mold 13 and the thin plate glass 18 softened by heating the glass 1 previously up to a temperature close to a softening point is mounted on the material 10. Then an upper metal mold 12 is moved downward to mold the thin plate glass 18 with pressure. At that time, a projecting edge part 16 of the upper metal mold 12 presses and bends the outer peripheral edge 17 of the projecting part 16 regulates the outer periphery of the bent part 19 of the glass 18 to wound and calk the bent part 19 around the periphery of the step part 11. Even if a large difference exists between the softening points of the molding material 10 and the thin plate glass 18 and the heating temperature is set up to lower than the softening point of the glass 18 to mold the glass, the fusing state of the thin plate glass 18 with the molding material 10 can be rigidly and surely held.



- (54) LIGHT SHIELDING PLATE  
 (11) 63-47704 (A) (43) 29.2.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-191492 (22) 14.8.1986  
 (71) NITTO ELECTRIC IND CO LTD (72) HIROYUKI YOSHIMI  
 (51) Int. Cl. G02B5/00

**PURPOSE:** To constitute a light shielding plate without forming a reflecting film, to easily produce the light shielding plate and to improve the efficiency of its productibility by constituting the light shielding plate of a transparent face forming a plane face on one side and a rugged face on the other side, forming the rugged face so as to be inclined from the plane face and allowing the inclined face to reflect incident light from the plane face to shade light.

**CONSTITUTION:** The light shielding plate consists of the transparent plate 1 obtained by extruding plastic, the one side A of the plate 1 consists of the plane face and the other side B consists of the rugged face having projection parts whose cross sections are triangles. The inclined face (b) forming the projection part with the triangular cross section is inclined  $\theta$  from the plane face A. When the refractive index of the transparent plate 1 is  $\eta$ , it is preferable to satisfy the inclined angle  $\theta$  with an inequality  $\theta \geq \sin^{-1}(1/\eta)$ . When the inequality is satisfied, the rugged face is effectively functioned as a full reflection face for incident light from the plane face and a higher shading effect can be obtained. Namely light transmitted to the rugged face side can be reduced and transmitted light can be removed by controlling the incident light.





⑥日本国特許庁(JP)

⑦特許出願公開

⑧公開特許公報(A)

昭63-47702

⑨Int.Cl.\*

G 02 B 3/02  
C 08 F 2/48

識別記号

MDH

厅内整理番号

7448-2H  
A-2102-4J

⑩公開 昭和63年(1988)2月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑪発明の名称 光学素子の製造方法

⑫特 願 昭61-190480

⑬出 願 昭61(1986)8月15日

⑭発明者 友野 晴夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑮出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑯代理人 弁理士 若林 忠

明細書

1.発明の名稱

光学素子の製造方法

2.特許請求の範囲

(1) ガラス母材上に紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を有する光学素子の製造方法において、前記紫外線硬化型樹脂にエネルギーの小さな紫外線を照射して該紫外線硬化型樹脂を部分硬化させる第1の工程と、該第1の工程を終了した前記紫外線硬化型樹脂に該第1の工程よりもエネルギーの大きな紫外線を照射して該紫外線硬化型樹脂を硬化させる第2の工程とを有することを特徴とする光学素子の製造方法。

(2) 前記第1の工程において前記紫外線硬化型樹脂をゲル化率70~85%まで部分硬化させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学素子の製造方法。

(3) 前記第1の工程における紫外線のエネルギーが0.5~10mW/cm<sup>2</sup>であり、前記第2の工程における紫外線のエネルギーが10~500mW/cm<sup>2</sup>であるこ

とを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光学素子の製造方法。

3.発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は光学素子の製造方法に関する。より詳しくは、例えば写真撮影用カメラ、ビデオカメラ、顕微鏡、望遠鏡あるいは光学ディスクスピックアップ部品等の光学系を構成する非球面レンズ、フレンネルレンズ、カメラのピント板等の光学素子の製造方法に関し、特にガラス母材上に紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を有する光学素子に関するものである。尚、以下においては、主として非球面レンズを製造する場合を例として本発明を説明するが、もちろん本発明はこのような非球面レンズを製造する場合にのみ限定されるものではなく、上記フレンネルレンズやカメラのピント板等を製造する場合にも適用し得るものである。

【従来の技術】

従来より、ガラス母材上に樹脂層を接着した構成の非球面レンズが知られている。このような非



球面レンズの作成方法としては、紫外線硬化型樹脂を用いた所謂レプリカ法が一般的である。

第8図は、このようなレプリカ法による非球面レンズ作成時の基本的な原理を説明する図であり、図中に符号1で示すものがガラス母材、3は金型であり、2は紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層、4は樹脂層2を形成する紫外線硬化型樹脂を硬化させるための紫外線である。この第8図に示されるように、所望形状を有するガラス母材1と金型3との間に、樹脂層2を形成すべき紫外線硬化型樹脂モノマーを接着した後、この紫外線硬化型樹脂に紫外線4を照射して硬化させ、金型3を樹脂層2から分離してガラス母材1上に樹脂層2を有する非球面レンズを得るのである。

このレプリカ法は、成形容易な紫外線硬化型樹脂を用いて光学面を形成するため、所望形状の光学面を有する非球面レンズを比較的容易に得ることができ、量産性に優れた方法であるが、高精度の非球面レンズを製造するのが困難であった。これは主として硬化時における紫外線硬化型樹脂の

このような樹脂の急激な収縮を防止し、精度を向上させるためには、エネルギーの小さい紫外線を用いることが有効である。すなわち、このような条件下では、樹脂の収縮方向は第10図に矢印で示す如くに金型面に沿ったゆっくりとしたものとなり、転写精度の向上をはかることができるのである。しかしながら、この場合には照射エネルギーが小さいので、硬化時間が数十分～数時間と長くなり、量産性に欠ける欠点があった。また、この場合には紫外線のエネルギーが小さいので照射時間が不充分であると、樹脂の硬化が完全には進まず、このため樹脂中に未反応のモノマーが残存して、硬化後に製品にした時の耐光性や耐高温高湿性などの耐候性を劣化させ、製品の経時変化の原因となることがあった。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記の諸点に鑑み成されたものであつて、本発明の目的とするところは、上記従来例の光学素子の製造方法の欠点を解消し、紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を特に耐候性を損なうこと

硬化収縮によるものであるが、例えば紫外線の照射強度と硬化時間の関係など、照射する紫外線に対する考慮が充分になされていなかったことにも起因している。

従来、紫外線としては、出力80W/cm程度の高圧水銀ランプを発生源とするエネルギーの大きなものが一般に用いられるが、このような紫外線を使用し、例えばアクリレート系の紫外線硬化型樹脂を用いて上記のような非球面レンズの樹脂層を形成する場合、硬化に要する時間は数秒～数分間程度と極めて短く、優れた量産性を実現する。しかしながら、上記のようなエネルギー強度の大きな紫外線を用いる場合には、樹脂の硬化が急速に起こるのが普通であり、それに伴なって急激な樹脂の硬化収縮を生じる。このような条件下では、樹脂の収縮が、例えば第9図に例示の如くに金型3とガラス母材1間の距離を縮める方向、すなわち図中の矢印方向に生じるのが普通であり、このため得られる非球面レンズの金型からの転写精度、特に面精度が劣化することが多かった。

なく精度よく形成することができ、しかも量産性にも優れた光学素子の製造方法を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明の上記目的は、以下の本発明によって達成される。

ガラス母材上に紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を有する光学素子の製造方法において、前記紫外線硬化型樹脂にエネルギーの小さな紫外線を照射して該紫外線硬化型樹脂を部分硬化させる第1の工程と、該第1の工程を終了した前記紫外線硬化型樹脂に該第1の工程よりもエネルギーの大きな紫外線を照射して該紫外線硬化型樹脂を硬化させる第2の工程とを有することを特徴とする光学素子の製造方法。

#### (作用)

本発明の方法では、ガラス母材上の紫外線硬化型樹脂にエネルギーの小さな紫外線を照射した後、更にそれよりもエネルギーの大きな紫外線を照射してガラス母材上に樹脂層を形成するため、



従来法におけるが如き急激な樹脂の収縮を生じることなく、精度のよい光学素子を得ることができる。また、エネルギーの大きな紫外線によって樹脂の硬化を充分に、しかも短時間に行なえるため、優れた耐候性を有する光学素子を量産性よく製造することが可能である。

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

まず、第1図に本発明の方法を適用して得られた非球面レンズの一例を示す。

この非球面レンズは、ガラス母材1上に紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層2を接着したもので、母材1は、通常の光学用ガラスを球面研磨して作成したものである。樹脂層2は、光軸に対して回転対称とされた非球面形状を有しているが、非球面レンズにおいては樹脂層2を母材1に比して薄く形成するのが普通であり、その厚みは平均厚みで10~300 μ程度としておくとよい。

上記のような光学素子を製造するに際し、本発明では樹脂層2を構成する紫外線硬化型樹脂にエ

ネルギーの小さな紫外線を照射した後、それよりもエネルギーの大きな紫外線を更に照射するのである。

具体的には、例えば前述した第8図に示したような所留とする非球面形状とは反対形状の転写面を有する非球面金型3に、紫外線硬化型樹脂ソノマーを適量流し込み、その上に金型3との間隔を一定に保持するように母材レンズ1を重ねる。

次に、母材レンズ1側から、エネルギーの小さい紫外線を照射して、母材レンズ1上の紫外線硬化型樹脂を部分硬化させた後、それよりもエネルギーの大きい紫外線を更に照射して該樹脂を硬化させ樹脂層2を形成するのである。もちろんこの際、透明金型を用いて金型側より紫外線を照射してもよい。その後、金型3に外力を加えて金型を樹脂層表面から取り去り、第1図に示す如き非球面レンズを得るのである。

本発明においては周知の紫外線硬化型樹脂を特に限定することなく用いることができる。具体的には、例えば

①ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の多官能もしくは单官能アクリレート。

②2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリ(メタ)アクリレート等の多官能もしくは单官能(メタ)アクリレート。

③ベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン等の光重合開始剤等

をそれぞれ組み合せ、上記①~③の化合物をそれぞれ少なくとも一種ないし数種含む混合物よりもなるビニル系ラジカル重合型樹脂が好ましく用いられるが、その他、ポリエン-ポリチオール付加重合型樹脂あるいはエポキシ樹脂等の紫外線により硬化するものであれば用いることができる。

本発明の第1の工程において用いる紫外線としては、0.5~10 mW/cm<sup>2</sup>程度のエネルギーの小さなものが好ましい。このような紫外線を発生する供

外線発生器としては、所謂ケミカルランプと呼ばれる紫外線蛍光灯が好適であり、その出力としては0.1~100 W(ワット)程度のものがよい。

第1の工程における紫外線の照射時間は、使用する樹脂の種類にもよるが、例えば一般に用いられているアクリレート系の紫外線硬化型樹脂であれば、好ましくは数W~20W程度の出力のランプを用い、樹脂のゲル化率(反応率)が70~85%程度になるまで照射を行なうとよい。そして、このようなゲル化率を使用する樹脂に関して予め測定し、例えば第6図に示すようなゲル化率と照射時間との関係を求めておき、これを照射時間の目安とするとよい。尚、アクリレート系の紫外線硬化型の樹脂であれば、第1の工程における紫外線の照射時間は数分~数10分程度でよい。

本発明の第2の工程において用いる紫外線は、第1の工程におけるよりもエネルギーの大きなものであることが必要であり、具体的には10~300 mW/cm<sup>2</sup>程度のものが好ましい。このような紫外線の発生器としては、出力80~160 W/cm<sup>2</sup>程度



の高圧水銀ランプやメタルハライドランプが好適である。このようなランプを用い、例えば上記の如くゲル化率70~85%程度まで部分硬化させた樹脂を更に硬化させる。もちろん、第2の工程における紫外線の照射時間も第1の工程におけると同様に用いる樹脂の種類によるが、例えばアクリレート系の紫外線硬化型樹脂であれば、0.1~5分間程度でよい。

第7図は本発明における紫外線照射を更に具体的に説明するため、樹脂のゲル化率と紫外線照射時間の一例を示したものである。

この第7図において、t<sub>1</sub>までが第1の工程である。この第1の工程では、前述したようにゲル化率g<sub>x</sub>が70~85%程度の所で紫外線照射を終了するとよい。t<sub>2</sub>~t<sub>3</sub>が第2の工程であり、この第2の工程では第1の工程におけるよりもエネルギーの大きな紫外線が照射され、樹脂の硬化が急速に進んでいる状態が示されている。

尚、上記においては特に説明しなかったが、本発明は第1図に例示の如き母材レンズ1の凸面側

に樹脂層2を設けた構成の非球面レンズを製造する場合にのみ限定されるものではもちろんなく、例えば第2図に例示の如き母材レンズ1の凸面側および凹面側の双方に樹脂層2および2aをそれぞれ設ける場合、あるいは凹面側にのみ樹脂層を設ける場合等にも適用し得るものである。もちろん、このような非球面レンズを製造するに際し、例えば第4図に例示の如くシランカップリング剤6等よりなる密着力向上層を設けて樹脂層2と母材1との密着力の向上をはかったり、第5図に例示の如く樹脂層2上に、防護のための保護層や反射防止層などの機能層7を所望に応じて設ける等の工夫を行なうことは一向にさしつかえない。もちろん、上記非球面レンズ以外に、例えばフレンネルレンズ、カメラのピント板あるいは第3図に例示の如き樹脂層5が山型の巻り返し形状を有するビームスプリッター素子などの光学素子を製造する場合にも本発明は適用し得るものである。

#### 【実施例】

本発明を更に具体的に説明するため、以下に本

#### 発明の実施例を示す。

##### 実施例

母材レンズを直径40.5mmφ、凸面R<sub>1</sub>の曲率半径61.34 mmR、凹面R<sub>2</sub>の曲率半径203 mmR、中心厚み11.33 mm、材質BK7の第2図に例示の如き光学レンズ（メニスカス凸レンズ）とし、該母材レンズの凸面R<sub>1</sub>側のみに樹脂層を設けた構成の非球面レンズを以下のようにして作成した。尚、金型は、形成する樹脂層の中心厚みが150 μm、樹脂表面の曲率が41.49 mmR（偏差=約+50μm）の非球面となるように設定したものを用いた。

まず、紫外線硬化型樹脂として、

ウレタン変性ポリエステルアクリレート

50重量部

トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリアクリレート 20重量部

ジシクロベンチルオキシエチルアクリレート 30重量部

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2重量部

よりなる配合物を調整し、該配合物の0.9gを金型に流し込んだ後、これに樹脂層の中心厚みが150 μmとなるように母材レンズを重ねた。

次に、母材レンズ側から、出力20Wのケミカルランプを用いてエネルギー強度0.8mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を樹脂層に10分間照射した。この時のゲル化率は88.5%であった。

次に、上記紫外線照射に引き続いて、出力80W/cm<sup>2</sup>の高圧水銀ランプを用い、エネルギー強度130mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を樹脂層に2分間照射し、母材レンズ上の樹脂の硬化を終了した。その後、金型を樹脂層表面から取り去ることにより、上記紫外線硬化型樹脂よりなる非球面状の樹脂層を有する非球面レンズを得た。

こうして得られた非球面レンズについて、樹脂層の形状を接触式非球面測定機により測定するとともに、その耐候性を温度70℃、相対湿度85%RHの高湿高湿下に500時間放置した後の外観を観察することによって評価した。結果を第1表に示す。



第1表から明らかなように、形状精度、耐候性とともに良好であった。

尚、上記紫外線照射に際しては、予め上記樹脂を用いての各ランプによる照射時間とゲル化率との関係を求めておき、それを目安に照射を行なった。また、ゲル化率は、ソックスレー抽出器を用い、抽出溶媒をトルエンとメチルエチルケトンの(1:1)溶液として、抽出時間24時間で硬化樹脂の抽出を行ない、抽出前後の樹脂重量から、下記式(I)により求めたものである。

$$\text{ゲル化率}(\%) = [ ((\text{抽出前の樹脂重量}) - (\text{抽出後の樹脂重量})) / (\text{抽出前の樹脂重量}) ] \times 100 \quad \cdots (I)$$

#### 比較例1

紫外線照射を2段階で行なわず、出力80W/cmの高圧水銀ランプのみで行なう以外は実施例と同様にして、非球面レンズを得た。

この非球面レンズについて、実施例と同様の評価を行なった。結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、この非球面レンズ

は耐候性は良好であったものの、精度に劣るものであった。

#### 比較例2

紫外線照射 - 2段階で行なわず、出力20Wのケミカルランプのみで行なう以外は実施例と同様にして、非球面レンズを得た。

この非球面レンズについて、実施例と同様の評価を行なった。結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、この非球面レンズは精度は良好であったものの、耐候性に劣るものであった。

		比較例2		比較例1			
		60	1	60.0	1	±0.5 mm以内 ±1.2 mmで不良 ±0.5 mm以内 ±1.2 mmで不良	樹脂表面に凹 凸発生
照射時間(分)	20Wケミカルランプ	10	2	8	1		
	80W/cm高圧水銀ランプ 照射後						
ゲル化率(%)	20Wケミカルランプ 照射後	86.5		87.0	94.1		
	80W/cm高圧水銀ランプ 照射後						
形状精度	±0.5 mm以内 ±1.2 mmで不良			±0.5 mm以内 ±1.2 mmで不良		外観変化なし	
耐候性							

#### (発明の効果)

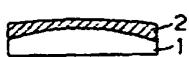
以上に説明したように、本発明によれば、紫外線硬化型樹脂よりなる樹脂層を有する光学素子を特に耐候性を損なうことなく精度よく、しかも量産性よく製造することができるようになった。

#### 4. 図面の簡単な説明

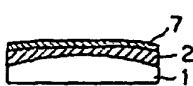
第1図乃至第5図は、それぞれ本発明の方法を適用して得られる光学素子の諸例を説明するための素子断面図、第6図乃至第7図はそれぞれ本発明の方法に係わる紫外線の照射時間と樹脂のゲル化率の関係を説明する図、第8図乃至第10図は従来法の概要を説明するための概要説明図であり、第8図には紫外線照射時の全型を含む素子断面図が、第9図および第10図のそれぞれには第8図に破線で示したA部の拡大図が示されている。

- 1 … ガラス母材      2, 2a, 5 … 樹脂層
- 3 … 全型              4 … 紫外線
- 6 … シランカップリング剤
- 7 … 優能層





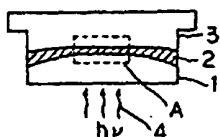
第1図



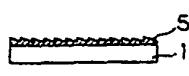
第5図



第2図



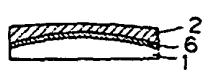
第8図



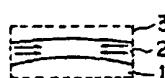
第3図



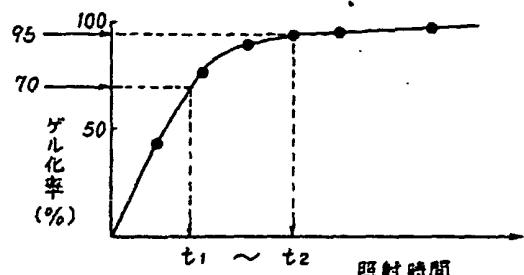
第9図



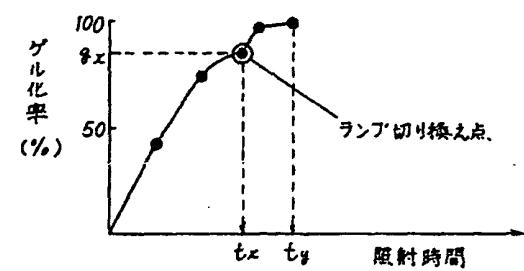
第4図



第10図



第6図



第7図





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 708 164 A2

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:  
24.04.1996 Bulletin 1996/17

(51) Int Cl. 6: C09K 9/02, G03C 1/73,  
G02B 1/04

(21) Application number: 95307312.9

(22) Date of filing: 16.10.1995

(84) Designated Contracting States:  
DE ES FR GB IT

- Kubota, Satoshi  
Suwa-shi, Nagano-ken (JP)
- Saito, Tooru  
Suwa-shi, Nagano-ken (JP)
- Miyabayashi, Toshiyuki  
Suwa-shi, Nagano-ken (JP)
- Kobayakawa, Takashi  
Tsukuba-shi, Ibaraki-ken (JP)

(30) Priority: 17.10.1994 JP 250685/94

(74) Representative: Kyle, Diana  
Elkington and Fife  
Prospect House  
8 Pembroke Road  
Sevenoaks, Kent TN13 1XR (GB)

(71) Applicants:

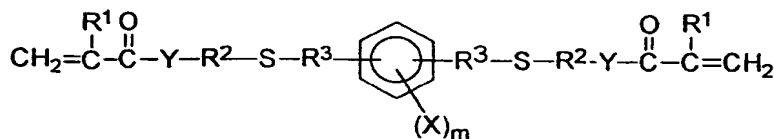
- SEIKO EPSON CORPORATION  
Shinjuku-ku Tokyo-to (JP)
- TOKUYAMA CORPORATION  
Tokuyama-shi Yamaguchi-ken (JP)

(72) Inventors:

- Mizuno, Hitoshi  
Suwa-shi, Nagano-ken (JP)

(54) **Photochromic composition and photochromic resin obtainable by using the same**

(57) A photochromic composition comprising (a) 100 parts by weight of a di(meth)acrylate compound represented by the formula (I):



wherein R<sup>1</sup>s each independently represent hydrogen or methyl, R<sup>2</sup>s and R<sup>3</sup>s each independently represent alkylene having 1 to 4 carbon atoms, X represents halogen other than fluorine, Y represents oxygen or sulfur, and m is an integer of 0 to 4, and (b) 0.01 to 5 parts by weight of a photochromic compound. The photochromic composition is excellent in heat resistance, mechanical strength, adhesion to a hard coat layer and moldability, and the photochromic properties thereof is highly resistant to light. By the use of the photochromic composition, a thin and light-weight photochromic lens or the like can be obtained.

EP 0 708 164 A2



**Description****BACKGROUND OF THE INVENTION****5 Field of the Invention**

The present invention relates to a photochromic composition and a photochromic resin obtainable from the same.

**Background Art**

10

A variety of studies have been made on photochromism, and photochromic materials are used for various purposes such as recording materials and optical lenses. In particular, lenses for spectacles having photochromic properties have great popularity as lenses having a high added value because they are colorless or light-colored inside a room, but undergo a color change on irradiation by the sunlight. Thus, the spectacles can function as sunglasses. Photochromic lenses of the early stages contain silver halide and change to a quiet color such as gray or brown. However, lenses made of glass are heavy and readily broken, so that plastic lenses are now mainly used in compliance with the demand for safety and light-weight lenses. Further, in the case of glass-made photochromic lenses, color change is caused even at the inner part thereof. This nature makes a difference in apparent color density between those parts of the lens which are different in thickness; lenses with such a difference are unnatural to look at.

20

A photochromic plastic lens is prepared by mixing a photochromic compound into a resin suitable for lenses, and subjecting the mixture to molding. Various photochromic compounds to be incorporated into a resin have been proposed. For instance, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 161286/1986 discloses a spirooxazine compound, and Japanese Patent Publication No. 43315/1991 discloses a photo-reversibly changeable composition containing a spirooxazine photo-reversibly changeable composition and a hindered amine light stabilizer.

25

Further, as an example of such a photochromic composition that is obtained by mixing a photochromic compound into a resin, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 121188/1991 discloses a photochromic composition which comprises chromene or a derivative thereof, a fulgide compound or a fulgimide compound and an ultraviolet stabilizer, and which changes to a color such as gray, amber or brown. Furthermore, Japanese Patent Laid-Open Publication No. 233079/1986 discloses a specific spirooxazine compound, and a resin obtained by dissolving this compound in methyl methacrylate, and subjecting the mixture to cast polymerization is illustrated in this Publication.

30

Unlike glass-made photochromic lenses, plastic ones scarcely have a difference in the density of a color, which is made due to the difference in the thickness thereof. However, since a photochromic compound is incorporated into a resin, it has been pointed out that the photochromic compound readily undergoes deterioration by the action of those radical species which are generated in the course of polymerization to produce the resin, or by the action of the polymer matrix itself. Thus, the initial color change properties of the photochromic plastic lenses tend to be drastically lowered, or the color change properties tend to undergo deterioration by repeated use or long-term use of the lenses.

35

For this reason, monomer species which can be used for the production of photochromic resins are limited. Therefore, it is hardly avoidable that the physical properties such as specific gravity, mechanical strength and refraction index other than the photochromic properties are sacrificed. In particular, many of the photochromic compounds which are changeable to a quiet color such as gray or brown are not durable. Therefore, it has been difficult to obtain photochromic resins which can be put into practical use by using such photochromic compounds. For example, it has been known that a photochromic lens having excellent light resistance cannot be obtained by the combination use of allyl diglycol carbonate, which is widely used for producing lenses for spectacles, and a photochromic compound of the above type.

40

For the above background, these known arts merely disclose, as resins which can be used along with photochromic resins, ordinary transparent resins such as polymethyl methacrylate which are poor in refraction index and the like.

45

Presently, thin and light-weight lenses are produced by the use of resins having a high refraction index. Many of the resins having a high refraction index are obtained from monomers containing an aromatic ring. However, the adhesion to a hard coat tends to be lowered in those photochromic lenses which are produced by the use of a resin containing an aromatic ring. When such lenses for spectacles are used under severe conditions, a coating film provided thereon tends to peel off the lenses.

50

On the other hand, in the case where a urethane or thiourethane resin having a high refraction index is used, it has been observed that an isocyanate monomer, a starting material for the resin, reacts with a photochromic compound, whereby the photochromic compound completely loses its photochromic properties.

Under such circumstances, a need still exists for excellent photochromic resins is still existing.

55

**SUMMARY OF THE INVENTION**

We have now found that a photochromic resin excellent in various properties can be obtained by the use of a



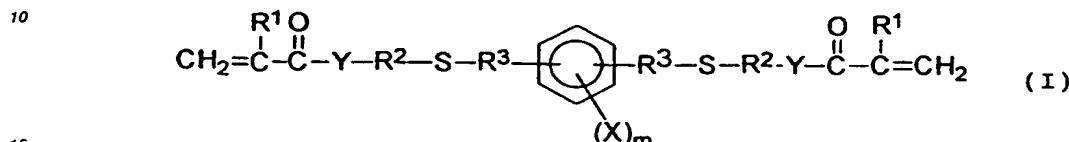
photochromic composition comprising a specific di(meth)acrylate compound.

Accordingly, an object of the present invention is to provide a photochromic composition capable of providing a photochromic resin which is excellent in various properties.

Another object of the present invention is to provide a photochromic resin which is excellent in various properties.

According to the present invention, there provides a photochromic composition of the present invention which is capable of being a photochromic resin when polymerized and which comprises:

(a) a di(meth)acrylate compound represented by the following formula:



wherein two R<sup>1</sup>'s each independently represent hydrogen or methyl, two R<sup>2</sup>'s and two R<sup>3</sup>'s each independently represent alkylene having 1 to 4 carbon atoms, X represents halogen other than fluorine, two Y's each independently represent oxygen or sulfur, and

20 m is an integer of 0 to 4; and

(b) a photochromic compound in such an amount that photochromic properties can be imparted to the photochromic resin.

Further, according to the present invention, there provides a photochromic resin which comprises a polymer of the above photochromic composition of the present invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

##### Definition

30

In this disclosure, an alkyl group, or an alkyl group as a part of a certain group may be either of straight chain or of branched chain. Further, a halogen atom means fluorine, chlorine, bromine or iodine, unless otherwise noted. Furthermore, a halogenoalkyl group means an alkyl group in which one or more hydrogen atoms are substituted with a halogen atom.

35

##### Photochromic Composition

40

The photochromic composition according to the present invention comprises a di(meth)acrylate compound (component (a)) represented by the formula (I), and a photochromic compound (component (b)). The composition "comprising" the components (a) and (b) herein includes a composition consisting of the components (a) and (b), and a composition containing the components (a) and (b) and a third component other than the components (a) and (b). Examples of the third component include a monomer other than the component (a), an ultraviolet stabilizer, a polymerization initiator (the details thereof will be described later).

45

##### Component (a): Di(meth)acrylate Compound

50

The di(meth)acrylate compound for use in the present invention is the compound represented by the formula (I) in which acrylic or methacrylic acids are combined with thioether chain, and in which the thioether chain has therein a phenylene group which is nuclear-substituted with a halogen atom or non-substituted.

55

From the monomer represented by the formula (I), there can be obtained a photochromic resin which is excellent in heat resistance, mechanical strength, impact resistance, low water absorption, adhesion to a hard coat, moldability and the like. Further, the photochromic resin according to the present invention has excellent photochromic properties, and is characterized in that the photochromic properties last for a long period of time. Furthermore, the photochromic composition according to the present invention is advantageous in that it can provide a photochromic resin having a high refraction index, from which light-weight, thin lenses can be obtained.

In particular, the photochromic composition and resin according to the present invention have not only excellent photochromic properties which are required essentially but also excellent moldability and high adhesion to a hard coat, and, at the same time, can have a high refraction index. These advantages are unexpected ones in view of the con-



EP 0 708 164 A2

ventional knowledge that only poor adhesion of a hard coat on a photochromic lens can be obtained when a resin containing an aromatic ring is used in order to enhance the refraction index thereof.

In the formula (I), two R<sup>1</sup>'s are independently, that is, they may be the same or different, represent hydrogen atom or methyl group. Therefore, in the present invention, the term "di(meth)acrylate compound" is used to collectively indicate a compound in which both of two R<sup>1</sup>'s represent methyl group, dimethacrylate compound, a compound in which both of two R<sup>1</sup>'s represent hydrogen atom, diacrylate compound, and, in addition to these compounds, a compound in which one of two R<sup>1</sup>'s represents methyl group and the other one represents hydrogen atom.

In the di(meth)acrylate compound represented by the formula (I), the thioether chain can be attached to the phenylene group at any of the o-, m- and p-positions. However, the m- or p-position is typical and preferred. Further, it is preferable that R<sup>2</sup>s and R<sup>3</sup>s be an alkylene group having 1 to 3 carbon atoms. Ethylene and propylene are particularly preferable as R<sup>2</sup>, and methylene and ethylene are particularly preferable as R<sup>3</sup>. X is chlorine, bromine or iodine atom. Preferable X is bromine. The number of X, i.e., m is from 0 to 4, preferably from 0 to 2.

Specific examples of the di(meth)acrylate compound represented by the formula (I), suitably used in the present invention include the following compounds:

- p-bis(2-methacryloyloxyethylthio)xylylene,
- p-bis(3-methacryloyloxypropylthio)xylylene,
- p-bis(2-methacryloyloxyethylthioethyl)phenylene, and
- p-bis(3-methacryloyloxypropylthioethyl)phenylene.

In the present invention, these di(meth)acrylate compounds can be used either singly or in combination of two or more.

In the photochromic composition according to the present invention, only the di(meth)acrylate compound represented by the formula (I) can be used as the monomer. However, according to the preferred embodiment of the present invention, other polymerizable monomers can also be used along with the di(meth)acrylate compound.

Examples of the monomer to be used along with the compound (I) include a monomer which can be a homopolymer having a high refraction index of 1.55 or more, and a monomer which can be a homopolymer having a medium or low refraction index of less than 1.55. In the present invention, any monomer can be used without any limitation as long as it is not contrary to the purpose of the present invention.

Examples of the monomer which can be a homopolymer having a refraction index of 1.55 or more include mono (meth)acrylate compounds represented by the following general formula (II):

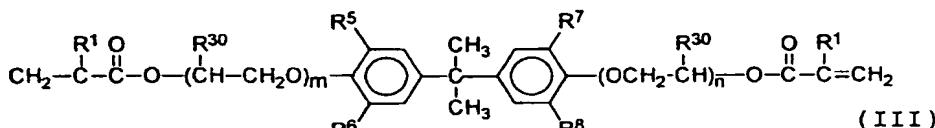


wherein

R<sup>1</sup> is as defined in the formula (I), and

R<sup>4</sup> represents phenyl, benzyl or 2-phenoxyethyl group, or phenyl, benzyl or 2-phenoxyethyl group in which one or more hydrogen are substituted with halogen other than fluorine; and

di(meth)acrylate compounds represented by the formula (III):



wherein

R<sup>1</sup>'s are as defined in the formula (I),

two R<sup>30</sup>'s each independently represent hydrogen or methyl,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> each independently represent hydrogen or halogen other than fluorine, and

m and n are such integers that the total of m and n is from 0 to 10.

The combination use of the mono(meth)acrylate compound of the formula (II) with the compound of the formula

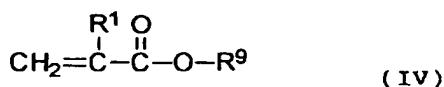


(I) is preferable because it brings about a resin having a high refraction index and improved mechanical strength. Specific examples of the mono(meth)-acrylate compound include phenyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, 2-phenoxyethyl (meth)acrylate, 1,3,5-tribromophenyl (meth)acrylate and 2-(1',3',5'-tribromophenyl)-oxyethyl (meth)acrylate.

Further, the combination use of the di(meth)acrylate compound represented by the formula (III) with the compound of the formula (I) is preferable because it brings about a resin having a high refraction index, improved heat resistance and increased mechanical strength. Specific examples of the di(meth)acrylate compound include 2,2'-bis[4-(methyl-acryloyloxyethoxy)phenyl]propane, and 2,2'-bis[(3,5-dibromo-4-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propane.

Examples of the monomer which can be a homopolymer having a refraction index of less than 1.55 include mono (meth)acrylate compounds represented by the formula (IV) or (V):

10



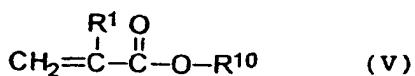
15

wherein

$\text{R}^1$  is as defined in the formula (I), and

$\text{R}^9$  represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms; or

20



25

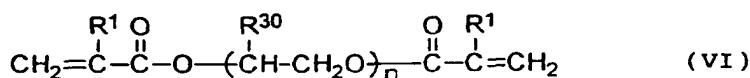
wherein

$\text{R}^1$  is as defined in the formula (I), and

$\text{R}^{10}$  represents alicyclic hydrocarbon having 5 to 16 carbon atoms; and

di(meth)acrylate compounds represented by the formula (VI):

30



35

wherein

$\text{R}^1$  is as defined in the formula (I),

$\text{R}^{30}$  is as defined in the formula (III), and

$n$  is an integer of 1 to 10.

40

The combination use of the mono(meth)acrylate compound of the formula (IV) with the compound of the formula (I) is advantageous because it brings about a resin having improved photochromic color change properties and enhanced durability in the photochromic properties. Specific examples of the compound (IV) include methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-propyl (meth)acrylate, isopropyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate and t-butyl (meth)acrylate. Methyl (meth)acrylate and ethyl (meth)acrylate are more preferable from the view points of the improvement in the strength of the resin composition and the durability in the photochromic properties.

45

The combination use of the mono(meth)acrylate compound of the formula (V) with the compound of the formula (I) is advantageous because it brings about a resin improved in moldability, low water absorption, heat resistance, impact resistance and mechanical strength. The alicyclic hydrocarbon group having 5 to 16 carbon atom represented by  $\text{R}^{10}$  in the formula (V) is preferably a monocyclic ring having 5 to 8 carbon atoms, or a crosslinked ring having 6 to 12 carbon atoms (for example, norbornyl group, adamantly group, and isobornyl). One or more hydrogen atoms contained in these alicyclic hydrocarbon groups may be substituted. Examples of the substituent include hydroxyl; substituted amino such as methylamino and dimethylamino;  $\text{C}_{1-4}$  alkoxy such as methoxy, ethoxy and t-butoxy;  $\text{C}_{1-15}$  aralkoxy such as benzyloxy;  $\text{C}_{1-16}$  aryloxy such as phenoxy and 1-naphthoxy;  $\text{C}_{1-4}$  alkyl such as methyl, ethyl and t-butyl; halogen such as fluorine, chlorine and bromine; cyano; carboxyl;  $\text{C}_{2-10}$  alkoxy carbonyl such as ethoxycarbonyl;  $\text{C}_{1-2}$  halogenoalkyl such as trifluoromethyl; nitro; aryl such as phenyl and tolyl; and aralkyl such as benzyl, phenylethyl and phenylpropyl. Specific preferable examples of the compound (V) include cyclopentyl (meth)acrylate, cyclohexyl



(meth)acrylate, methylcyclohexyl (meth)acrylate, trimethylcyclohexyl (meth)acrylate, norbornyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, adamantyl (meth)acrylate, dicyclopentanyl (meth)acrylate and dicyclopentenyl (meth)acrylate. Of these, cyclohexyl (meth)acrylate, norbornyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, adamantyl (meth)acrylate and dicyclopentanyl (meth)acrylate are preferred.

5 The di(meth)acrylate compound the formula (VI) has crosslinking properties, and the combination use of this compound with the compound of the formula (I) is advantageous because it brings about a resin having improved mechanical strength. The number "n" for the ethylene or propylene glycol in the compound is from 1 to 10, and n of 3 to 5 is particularly preferred from the viewpoints of the heat resistance, brittleness and water absorption of the resin.

10 The other monomers can be used either singly or in combination of two or more selected from any one of the groups and/or from among the groups.

In the case where the other polymerizable monomers are used in combination with the di(meth)acrylate compound of the formula (I), the amount of each monomer component can be suitably selected in consideration of the type of the monomer used and the combination of the monomers. However, when refraction index, adhesion to a coat film, photochromic color changeable properties and durability in the photochromic properties are taken into consideration, the 15 amount of the di(meth)acrylate compound of the formula (I) is, in general, preferably 20% by weight or more, more preferably from 20 to 70% by weight of the total amount of the monomers used.

20 In particular, it is preferable to control the refraction index of the resulting resin to 1.54 or more by adjusting the amount of the monomer which can be a homopolymer having a refraction index of 1.55 or more. Further, when a monomer which can be a homopolymer having a refraction index of less than 1.55 is used along with the compound of the formula (I), it is preferable from the viewpoint of refraction index that the di(meth)acrylate compound of the formula (I) be used in an amount of 40% by weight or more of the total amount of the monomers used.

25 On the other hand, in the case where the mono(meth)-acrylate represented by the formula (II) is used along with the compound (I), the amount of the compound (II) is preferably from 5 to 40% by weight of the total amount of the monomers for improving the mechanical strength and the heat resistance of the resin. Further, in the case where the di(meth)acrylate represented by the formula (III) is used along with the compound (I), the amount of the compound (III) is preferably from 5 to 40% by weight of the total amount of the monomers for improving the mechanical strength of the resin and the adhesion of a coat film.

30 Further, in the case where the mono(meth)acrylate represented by the formula (IV) is used along with the compound (I), the amount of the compound (IV) is preferably from 5 to 30% by weight of the total amount of the monomers for improving the photochromical color change properties and the durability of the resin and the polymerization-molding properties. Further, in the case where the mono(meth)acrylate represented by the formula (V) is used along with the compound (I), the amount of the compound (V) is preferably from 5 to 30% by weight of the total amount of the monomers for improving the mechanical strength of the resin and the durability in the photochromic properties. Furthermore, in the case where the di(meth)acrylate compound represented by the formula (VI) is used along with the compound (I), the amount of the compound (VI) is preferably from 5 to 40% by weight of the total amount of the monomers for improving the mechanical strength of the resin and the photochromical color change properties.

35 A specific example of the combination of the above monomers which is most preferable in the present invention is as follows:

40 from 40 to 70% by weight of the di(meth)acrylate represented by the formula (I),  
from 5 to 30% by weight of the mono(meth)acrylate represented by the formula (IV),  
from 5 to 30% by weight of the mono(meth)acrylate represented by the formula (V), and  
from 5 to 40% by weight of the di(meth)acrylate represented by the formula (VI).

45 Another preferable combination of the monomers is as follows:

from 20 to 60% by weight of the di(meth)acrylate represented by the formula (I),  
from 5 to 40% by weight of the mono(meth)acrylate represented by the formula (II) and/or the mono(meth)acrylate represented by the formula (III),  
50 from 5 to 30% by weight of the mono(meth)acrylate represented by the formula (IV),  
from 5 to 30% by weight of the mono(meth)acrylate represented by the formula (V), and  
from 5 to 40% by weight of the di(meth)acrylate represented by the formula (VI).

#### Component (b): Photochromic Compound

55 In the present invention, any photochromic compound can be used as the photochromic compound without any limitation. An advantage of the use of the compound (I) is such that basically any photochromic compound can be used in combination with the compound (I).



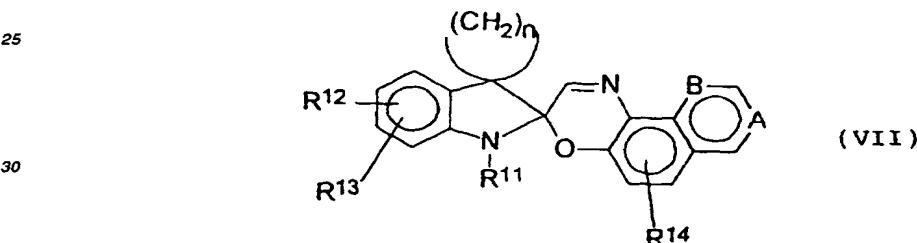
Specific examples of the photochromic compound which can be favorably used in the present invention include spirooxazine compounds, fulgide compounds, fulgimide compounds, spiropyrane compounds and chromene compounds.

In these photochromic compounds, the compound which is not highly dependent on temperature and is capable to change to gray or brown is preferred when excellent color changing properties and durability in a resin composition are needed and the spectacles are intended as a final product. Particularly preferable examples of the photochromic compound include one or more compounds selected from spirooxazine, fulgide and fulgimide compounds, which can change to blue to orange. Further, chromene compounds which can change to orange to yellow is also preferably used. Any of these photochromic compounds when used in combination with the compound (I) shows excellent color change properties and durability in a resin composition.

These photochromic compounds can be used either singly or in combination of two or more. In particular, a half tone such as gray or brown can be attained by blending a spirooxazine, fulgide or fulgimide compound which can change to blue to orange, and a chromene compound which can change to orange to yellow.

In the present invention, the photochromic compound can be blended with the compound (I) at any ratio as long as the amount of the photochromic compound is enough to impart photochromic properties to the resulting photochromic resin. However, the amount of the photochromic compound is preferably from 0.01 to 5 parts by weight, more preferably from 0.1 to 1 part by weight for 100 parts by weight of the di(meth)acrylate represented by the formula (I). When the ratio of the photochromic compound is in the above range, an excellent and stable durability in the photochromic properties can be obtained. Further, such a phenomenon as the coagulation of the photochromic compound can be effectively prevented.

Examples of the spirooxazine compound which can be favorably used in the present invention include a compound represented by the following formula (VII); the compound can change to violet to blue violet:



wherein

35 either one of A and B represents N, and the other one represents CH,  
n is an integer of 4 to 6,  
R<sup>11</sup> represents hydrocarbon or alkoxy carbonyl alkyl,  
40 R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> each independently represent hydrogen, halogen, hydrocarbon, alkoxy, nitro, cyano, halogenoalkyl or alkoxy carbonyl, and  
R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> each independently represent hydrogen, halogen, hydrocarbon or alkoxy.

In the formula (VII), hydrocarbon represented by R<sup>11</sup> is preferably an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, more preferably 1 to 4 carbon atoms, an aryl group having 6 to 10 carbon atoms, or an aralkyl group having 7 to 14 carbon atoms. Examples of the alkyl group include methyl, ethyl and isopropyl. Examples of the aryl group include phenyl and naphthyl. Examples of the aralkyl group include benzyl, phenylethyl, phenylpropyl and naphthylmethyl.

Further, in the formula (VII), the alkoxy group contained in the alkoxy carbonyl alkyl group represented by R<sup>11</sup> is preferably an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms, more preferably an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms. The alkylene group contained in the alkoxy carbonyl alkyl group is preferably an alkylene group having 1 to 10 carbon atoms, more preferably an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms. Examples of this alkoxy carbonyl alkyl group include methoxycarbonylmethyl, methoxycarbonylethyl, methoxycarbonylpropyl, ethoxycarbonylmethyl, ethoxycarbonylethyl, ethoxycarbonylbutyl and butoxycarbonylethyl.

In the general formula (VII), the halogen atom represented by R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> is preferably chlorine or bromine. Examples of the hydrocarbon group represented by R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> include those hydrocarbon groups which are described as the examples of R<sup>11</sup>. The alkoxy group represented by R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> is preferably an alkoxy group having 1 to 10 carbon atoms, more preferably an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms. Examples of this alkoxy group include methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy. The alkyl part of the halogenoalkyl group represented by R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> is preferably



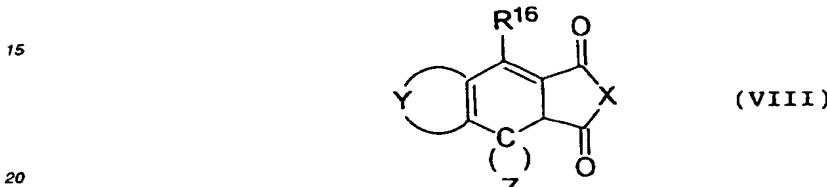
an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms. Examples of this halogenoalkyl group include trifluoromethyl, trichloromethyl and tribromomethyl. There is no particular limitation on the alkoxy carbonyl group represented by R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>, but an alkoxy carbonyl group having 2 to 12 carbon atoms is preferred. Examples of the alkoxy carbonyl group include methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl and butoxycarbonyl.

5 In the formula (VII), R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> are hydrogen, halogen, hydrocarbon or alkoxy. Examples of the halogen atom, hydrocarbon group and alkoxy group include those atoms and groups which are described as the examples of R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup>.

The compounds represented by the formula (VII) can be used either singly or in combination of two or more.

10 The compounds represented by the formula (VII) are known compounds, and described, for example, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 112777/1993.

Examples of the fulgide and fulgimide compounds which are favorably used in the present invention include a compound represented by the following formula (VIII); the compound can change to blue to orange:



wherein

25 the ring formed with Y represents an aromatic hydrocarbon group which may have a substituent, or an unsaturated heterocyclic group which may be substituted,

R<sup>16</sup> represents alkyl, aryl or heterocyclic,

the ring formed with Z represents norbornylidene or adamantlylidene, and

X represents oxygen or a group >N-R<sup>17</sup>, >N-A<sup>1</sup>-B<sup>1</sup>-(A<sup>2</sup>)M-(B<sup>2</sup>)N-R<sup>18</sup>, >N-A<sup>3</sup>-A<sup>4</sup>, -A<sup>3</sup>-R<sup>19</sup> or >N-R where R<sup>17</sup> represents hydrogen, alkyl or aryl, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> each independently represent alkylene, alkylidene, cycloalkylene or

30 alkylcycloalkane-diyl, B<sup>1</sup> and B<sup>2</sup> each independently represent -O-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-, -C(=O)NH- or -NHC(=O)-, R<sup>18</sup> represents alkyl, naphthyl or naphthylalkyl, A<sup>4</sup> represents naphthyl, R<sup>19</sup> represents halogen, cyano or nitro, and R represents cyanoalkyl, nitroalkyl or alkoxy carbonylalkyl, and

m and n each independently represent 0 or 1, provided that when m is 0, n is also 0.

35 Preferable examples of the aromatic hydrocarbon group represented by the ring formed with Y in the general formula (VIII) include a benzene ring, and a condensed ring of two or three benzene rings. Specific examples of this aromatic hydrocarbon group include benzene, naphthalene, phenanthrene and anthracene rings having 6 to 10 carbon atoms. Preferable examples of the unsaturated heterocyclic ring represented by the ring formed with Y include 5-, 6- and 7-membered rings containing one or two oxygen, nitrogen or sulfur atoms, and a condensed ring of the 5-, 6- or 40 7-membered ring and benzene ring. Specific examples of the unsaturated heterocyclic ring include furan, benzofuran, pyridine, quinoline, isoquinoline, pyrrole, thiophene and benzothiophene rings having 4 to 9 carbon atoms.

One or more hydrogen atoms on these rings may be substituted. Examples of the substituent include a halogen atom; an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, such as methyl or ethyl; an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, such as methoxy or ethoxy; an aryl group having 6 to 10 carbon atoms, such as phenyl, tolyl or xylyl; an alkoxyaryl group having 7 to 14 carbon atoms (an aryl group having 6 to 10 carbon atoms, substituted with an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms); amino group; nitro group; and cyano group.

45 The alkyl, aryl and heterocyclic groups represented by R<sup>16</sup> in the formula (VIII) are preferably an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, an aryl group having 6 to 10 carbon atoms, and a 5-, 6- or 7-membered ring having one or two oxygen, nitrogen or sulfur atoms, or a condensed ring of this 5-, 6- or 7-membered ring and benzene as described in the definition of the ring formed with Y, respectively.

50 Examples of the alkyl and aryl groups represented by R<sup>17</sup> in the formula (VIII) include those described as the examples of the above R<sup>10</sup>.

The alkylene group represented by A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> is preferably methylene, ethylene, propylene, trimethylene or tetramethylene having 1 to 4 carbon atoms, and the alkylidene group represented by A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> is preferably ethylidene, propylidene or isopropylidene group having 2 to 4 carbon atoms. The cycloalkylene group and the alkylcycloalkane-diyl group represented by A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> are preferably cyclohexylene and dimethylcyclohexane-diyl, respectively.

55 Examples of the alkyl group represented by R<sup>18</sup> in the formula (VIII) include those alkyl groups described as the



EP 0 708 164 A2

examples of the above R<sup>16</sup>, and the naphthylalkyl group represented by R<sup>18</sup> is preferably naphthylmethyl or naphthylethyl having 11 to 14 carbon atoms.

Further, the cyanoalkyl group represented by R is preferably a cyanoalkyl group having 1 to 4 carbon atoms (i.e., cyanoC<sub>1-3</sub>alkyl). The nitroalkyl group represented by R is preferably a nitroalkyl group having 1 to 4 carbon atoms.

The alkoxy carbonylalkyl group represented by R is preferably an alkoxy carbonylalkyl group having 3 to 9 carbon atoms (i.e., comprising an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms and an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms).

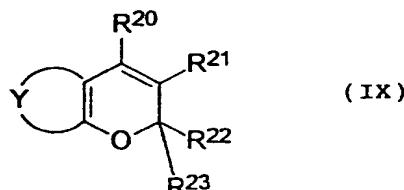
Of the compounds represented by the formula (VIII), a compound in which R<sup>16</sup> is alkyl and X is a group >N-R is more preferable in view of the durability in the photochromic action. Further, another preferred compound is a compound in which the ring formed with Z is adamantlylidene and the ring formed with Y is a heterocyclic, in particular, thiophene group, which may be substituted with aryl having 6 to 10 carbon atoms or alkoxyaryl having 7 to 14 carbon atoms (i.e., aryl having 6 to 10 carbon atoms substituted with alkoxy having 1 to 4 carbon atoms).

The compound represented by the formula (VIII) can be used either singly or in combination of two or more.

The compound represented by the formula (VIII) is known and described, for example, in Japanese Patent Laid-Open Publication No. 52778/1989.

Any of the spirooxazine compounds (for example, compounds of the formula (VII)) and the fulgide and fulgimide compounds (for example, compounds of the general formula (VIII)) can be favorably used in the present invention. However, the fulgide and fulgimide compounds are more preferable in view of color change properties, color-fading properties and temperature dependency.

Examples of the chromene compound which can be favorably used in the present invention include a compound represented by the formula (IX). The chromene compound can generally change to orange to yellow, and also can change to a half tone such as gray or brown when blended with the spirooxazine compound or the fulgide or fulgimide compound.



wherein

35 R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> each independently represent hydrogen, alkyl, aryl, a substituted amino or a saturated heterocyclic group, or R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> may form a ring, and  
the ring formed with Y represents an aromatic ring or an unsaturated heterocyclic ring, in which one or more hydrogen atoms may be substituted by an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms or an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms.

40 In the general formula (IX), the alkyl group represented by R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> is preferably an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms. The aryl group represented by R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> is preferably an aryl group having 6 to 10 carbon atoms, such as phenyl, tolyl or xylyl. The substituted amino group represented by R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> is preferably amino group in which one or more hydrogen atoms are substituted by the above alkyl or aryl. Examples of the saturated heterocyclic group represented by R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> include monovalent groups derived from a 5- or 6-membered ring containing one or two nitrogen, oxygen or sulfur atoms, such as pyrrolidine, imidazolidine, piperidine, piperazine and morpholine.

In the general formula (IX), the ring formed by R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> is preferably norbornylidene or bicyclo(3.3.1)9-nonylidene.

50 Examples of the aromatic hydrocarbon group represented by the ring formed with Y in the formula (IX) include a benzene ring, and a condensed ring of 2 or 3 benzene rings. Specific examples of this aromatic hydrocarbon group include benzene, naphthalene, phenanthrene and anthracene rings having 6 to 14 carbon atoms. Preferable examples of the unsaturated heterocyclic ring represented by the ring formed with Y include 5-, 6- and 7-membered rings having one or two oxygen, nitrogen or sulfur, and a condensed ring of the 5-, 6- or 7-membered ring and benzene. Specific examples of the unsaturated heterocyclic ring include furan, benzofuran, pyridine, quinoline, isoquinoline, pyrrole, thiophene and benzothiophene rings having 4 to 9 carbon atoms.

One or more hydrogen atoms on the above rings may be substituted. Examples of the substituent include a halogen atom; an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, such as methyl or ethyl; an alkoxy group having 1 to 20 carbon



atoms, such as methoxy or ethoxy; an aryl group having 6 to 10 carbon atoms, such as phenyl, tolyl or xylol; amino; nitro; and cyano.

Of the compounds represented by the formula (IX), a more preferable compound is one in which both R<sup>20</sup> and R<sup>21</sup> are hydrogen, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup>, which may be the same or different, are an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, or combined together to form bicyclo(3.3.1)9-nonylidene or norbornylidene, and the ring formed with Y is naphthalene which may be substituted by an alkyl group having 1 to 20 carbon atoms or an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms.

The compounds represented by the formula (IX) can be used either singly or in combination of two or more.

The compound represented by the formula (IX) can be used alone singly or in combination of two or more.

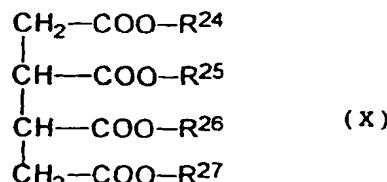
### Other Components

It is possible to improve the durability in the photochromic properties by adding an ultraviolet stabilizer, if necessary.

Preferable examples of the ultraviolet stabilizer include hindered amine light stabilizers, hindered phenol antioxidants, phosphite antioxidants and thioether antioxidants. It is particularly preferable to use at least one hindered amine light stabilizer and at least one phosphite antioxidant in combination.

Specific examples of the hindered amine light stabilizer include bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate, 1-[2-[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxy]ethyl]-4-[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxy]2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 8-benzyl-7,7,9,9-tetramethyl-3-octyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]undecane-2,4-dione, 4-benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 2,2,6,6-tetramethyl-4-methacryloyloxy-piperazine and 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-methacryloyloxy-piperazine.

Other preferable examples of the hindered amine light stabilizer include a hindered amine light stabilizer represented by the following formula (X):



wherein all of R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> and R<sup>27</sup> are 2,2,6,6-tetramethyl-4-methacryloyloxy-piperidyl group. Other examples include:

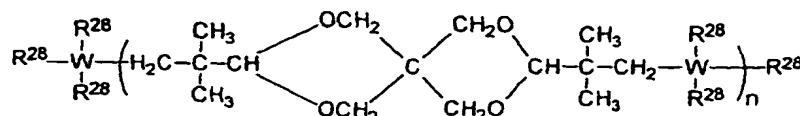
a hindered amine light stabilizer represented by the formula (X) wherein all of R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> and R<sup>27</sup> are 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-methacryloyloxy-piperidyl group;

a hindered amine light stabilizer represented by the formula (X) wherein at least one of R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> and R<sup>27</sup> is 2,2,6,6-tetramethyl-4-methacryloyloxy-piperidyl group, and the others are tridecyl group; and

a hindered amine light stabilizer represented by the formula (X) wherein at least one of R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> and R<sup>27</sup> is

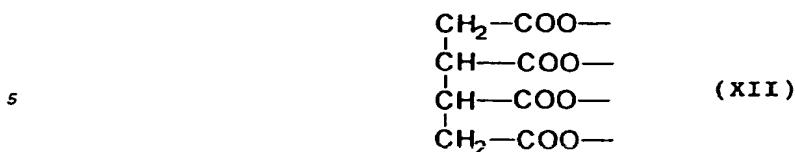
1,2,2,6,6-pentamethyl-4-methacryloyloxy-piperidyl group, and the others are tridecyl.

Still other preferable examples of the hindered amine light stabilizer include those represented by the following formula (XI):



wherein n is an integer of 1 to 5, W represents a tetravalent group represented by the following formula (XII):





where R<sup>28</sup>s independently represent 2,2,6,6-tetramethyl-4-methacryloyloxy-piperidyl group or 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-methacryloyloxy-piperidyl group.

10 Preferable examples of the above phosphite antioxidant include tridecyl phosphite, triphenyl phosphite, octyldiphenyl phosphite, decyldiphenyl phosphite, didecylphenyl phosphite, tris(nonylphenyl) phosphite, 4,4'-isopropylidenediphenolalkyl phosphite (the number of carbon atoms contained in the alkyl group being from 12 to 15), hydrogenated bisphenol-pentaerythritol phosphite polymer and hydrogenated bisphenol A-phosphite polymer.

15 The amount of the ultraviolet stabilizer is preferably in the range of 0.001 to 2 parts by weight for 100 parts by weight of the total amount of the monomers and the photochromic compound.

#### Photochromic Resin & Photochromic Lens

20 A photochromic resin of the present invention can be obtained by subjecting the photochromic composition of the present invention to polymerization which is conducted under such conditions that the monomers (the component (a) and other monomers) can be polymerized.

There is no particular limitation on the method of polymerization hardening. It can be suitably selected in consideration of the intended use of the photochromic resin to be obtained. Further, the method of molding can also be selected in the same manner.

25 For instance, in order to obtain a photochromic lens, a photochromic composition of the present invention comprising an ultraviolet stabilizer and a polymerization initiator may be poured into a mold made of two sheets of mirror-polished glass with a gasket made of an ethylene-vinyl acetate copolymer, and polymerized by heating to obtain a molded product. Thereafter, the molded product may be shaped into a lens by polishing.

30 Examples of the polymerization initiator which can be favorably used for the hardening conducted in this embodiment include various radical polymerization initiators. Specific examples of such initiators include benzoyl peroxide, t-butyl-oxy-2-ethyl hexanoate, t-butyl peroxyvalate, t-butyl peroxyisobutyrate, t-butyl peroxyneodecanoate, t-butyl peroxyisopropylcarbonate, lauroyl peroxide, azobisiso-butylonitrile and azobis(2,4-dimethylvaleronitrile). These initiators can be used either singly or in combination of two or more. Further, in order to enhance the moldability of the resin composition, a polymerization modifier may also be used in addition to the polymerization initiator. Specific examples 35 of the polymerization modifier include normaldodecylmercaptan, normaloctylmercaptan, thioglycerol, and alpha-methylstyrene dimer. The alpha-methylstyrene dimer is particularly preferred because the thiol compound sometimes accelerates the deterioration of the photochromic compound, which is caused during the polymerization of the photochromic composition, or after color change is conducted repeatedly. The acceptable amount of the polymerization initiator is approximately 0.001 to 5 parts by weight for 100 parts by weight of the total amount of the monomers and the photochromic compound. Further, the acceptable amount of the polymerization modifier is also the same as the above. Furthermore, when the monomers are poured into the mold and polymerized, an adhesion-imparting agent 40 may also be added in order to enhance the adhesion between the resin and the mold at the time of the polymerization hardening. Specific examples of this adhesion-imparting agent include glycidyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate. The preferable amount of the adhesion-imparting agent is approximately 0.001 to 10 parts by weight for 100 parts by weight of the monomers used.

45 The hardening of the composition of the present invention can also be conducted by using a photo-setting type polymerization initiator along with the above polymerization initiator, and applying light and heat in combination. In this context, when the time for applying light is too long, the photochromic compound undergoes deterioration, and the mechanical strength of the resin tends to be lowered. It is therefore preferable that light be applied until the resin is gelled and that heat be utilized to completely harden the resin.

50 In these method, not only the glass-made mold but also a mold made of glass and a plastic plate, glass and a metal plate, or a combination thereof can be used. Further, besides the thermoplastic resin, a polyester-made adhesive tape can also be used as the gasket.

55 Also in the case where the photochromic resin according to the present invention is used for purposes other than lenses, polymerization and molding can be conducted in the above manner.

Since the photochromic resin according to the present invention can be made into a thin and light-weight shape, and has excellent optical properties, it can be suitably used, in particular, for photochromic lenses.

When the photochromic resin of the invention is used for a lens, it is preferable to provide an antireflection film on



the surface of the lens in order to increase the light transmission of the lens by preventing flickering which is caused by the light reflected on the surface of the lens. Further, in order to improve the adhesion between the lens base and the antireflection film and to protect the surface of the lens from being flawed, it is particularly preferable to provide a hard coat layer on the surface of the lens base. The photochromic resin according to the present invention is advantageous in that the adhesion to the hard coat layer is extremely high although the resin contains an aromatic ring.

Preferable examples of the hard coat layer include a layer obtained by applying a coating composition containing as its main components the following (a) and (b), and hardening the composition:

- 10 (a) one or more silane compounds having at least one reactive group; and
- (b) one or more metal fine powders selected from a metal fine powder of silicon oxide, antimony oxide, zirconium oxide, titanium oxide, lead oxide, tantalum oxide, tungsten oxide or aluminum oxide; a composite metal fine powder of two or more metal oxides selected from titanium oxide, cerium oxide, zirconium oxide, silicon oxide and iron oxide; and a composite metal fine powder obtained by coating lead oxide fine powder with a composite metal fine powder of lead oxide and tungsten oxide.

15 The component (b) is effective to control the refraction index and to enhance the hardness of the hard coat layer. The compounds listed as the examples of the component (b) can be used either singly or in combination. In general, a hard coat layer can be formed by using the component (b) only. In this case, however, there may be a case where film-forming properties cannot be fully obtained. A hard coat layer which is transparent and strong can be obtained by 20 the combination use of the component (a) and the component (b). Although the component (a) can be used as it is, it is preferable to use the component after subjected to hydrolysis because such a compound can provide a film having improved water resistance and hardness.

The preferable thickness of the hard coat layer is, in general, approximately 0.2 to 10 µm, and the more preferable thickness is approximately 1 to 3 µm.

25 According to the preferred embodiment of the present invention, it is preferable to provide a primer layer between the lens base and the hard coat layer. The primer layer improves the impact resistance of the lens and ensures the adhesion of the hard coat to the lens. This primer layer can be obtained by coating any of the following coating compositions, followed by drying. Specific examples of the coating composition for forming the primer layer include a composition comprising urethane resin, acryl resin or epoxy resin.

30 The hard coat layer and the primer layer can be formed in the following manner: starting materials for the layer are diluted with a suitable alcoholic or aqueous solvent, and the dilution is coated by a conventional coating method such as dipping, spin or spray coating, and then hardened by heating. The hardening can be conducted by simply heating the layer coated. It is however preferable to add a suitable hardening catalyst because a hard film can be obtained in a shorter time by the addition of such a catalyst. Examples of the hardening catalyst include perchlorates such as magnesium perchlorate and ammonium perchlorate, and chelate compounds such as aluminum acetylacetonate.

35 With respect to the hard coat layer, excellent film properties can be fully obtained by using the components (a) and (b) only. However, it is possible to add other components in order to improve the appearance of the hard coat layer, or to impart durability or other functions to the layer.

40 For example, in order to improve the water resistance of the hard coat layer, or to impart dyeability to the layer, it is preferable to add a compound selected from polyhydric alcohols, polyvalent carboxylic acids, polyvalent carboxylic anhydrides and epoxy compounds. Examples of the polyhydric alcohol which can be favorably used include bifunctional alcohols such as (poly)ethylene glycol, (poly)propylene glycol, neopentyl glycol, catechol, resorcinol and alkane diol; trifunctional alcohols such as glycerol and trimethylolpropane; and polyvinyl alcohol. Examples of the polyvalent carboxylic acid include malonic acid, succinic acid, adipic acid, azelaic acid, maleic acid, o-phthalic acid, terephthalic acid, fumaric acid, itaconic acid and oxalacetic acid. Examples of the polyvalent carboxylic anhydride include succinic anhydride, maleic anhydride, itaconic anhydride, 1,2-dimethylmaleic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride and naphthalic anhydride. Examples of the epoxy compound include diglycidyl ethers of bifunctional alcohols such as (poly)ethylene glycol, (poly)propylene glycol, neopentyl glycol, catechol, resorcinol and alkane diol, and di- or triglycidyl ethers of trifunctional alcohols such as glycerol and trimethylolpropane. When any of these additives is used, a film having high hardness can be obtained by adding, in particular, a hardening catalyst.

45 Further, in order to prevent the hard coat layer from undergoing deterioration by ultraviolet light, it is preferable to add an ultraviolet absorber, an antioxidant or a light stabilizer. Preferable specific examples of the ultraviolet absorber, antioxidant and light stabilizer include compounds of salicylic acid ester type, benzophenone type, benzotriazole type, 50 cyanoacrylate type, nickel complex salt type, phenol type and hindered amine type.

55 Furthermore, in order to prevent failure in coating such as orange peel and cissing, it is preferable to use a surface active agent or a flow-controlling agent. In particular, the use of a silicone- or fluorine-containing surface active agent is effective.



EP 0 708 164 A2

In the case of the photochromic lens, it is possible to further improve the optical properties of the lens by providing an antireflection film on the surface of the hard coat layer. The antireflection film is well known in the art and is, for example, a multi-layered film obtainable by laminating those thin films which are different in refraction index. There is no particular limitation on the antireflection film as long as it can decrease the reflectivity of the lens. Preferred examples of an antireflection film made from an inorganic compound or organic compound. The film may be a single layer or laminated layers.

The inorganic film may be made by, for example, vacuum deposition, ion plating and sputtering method. Specific examples of the inorganic compound include a metallic oxide or fluoride such as silicon oxide, aluminum oxide, zirconium oxide, titanium oxide, cerium oxide, hafnium oxide or magnesium fluoride. The inorganic compound may be employed as mixtures.

The organic film may be made by, for example, preparing an organic solution with a suitable viscosity of an organic compound to be a film such as natural resins or synthetic resin, applying the organic solution with spin method or dipping method to form a film, and then hardening the film with heat. Specific example of the organic solution may include a metallic oxide such as silicon oxide, titanium oxide and zirconium oxide and fluoride.

From the viewpoints of the hardness of the surface and the prevention of interference fringe, it is more preferable to provide an antireflection film composed of a single layer or multiple layers made from an inorganic compound.

The present invention will now be explained more specifically by referring to the following examples. However, the present invention is not restricted to the following descriptions only.

The abbreviations of the monomers used in the following Examples and Comparative Examples are as follows:

Di(meth)acrylate compounds represented by the formula (I):

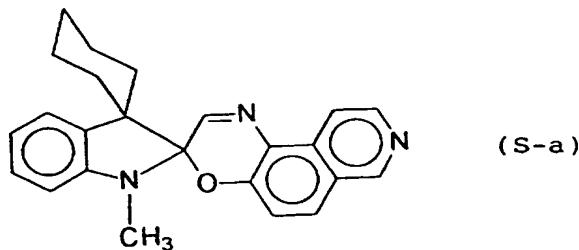
METX: p-bis(2-methacryloyloxyethylthio)xylylene  
MPTX: p-bis(3-methacryloyloxypropylthio)xylylene

Other polymerizable monomers:

BZMA: benzyl methacrylate  
PHMA: phenyl methacrylate  
30 PHEMA: phenoxyethyl methacrylate  
BPE: 2,2'-bis[4-(methacryloyloxyethoxy)phenyl]-propane  
BBPE: 2,2'-bis[(3,5-dibromo-4-methacryloyloxyethoxy) phenyl]propane  
MMA: methyl methacrylate  
EMA: ethyl methacrylate  
35 IBM: isobornyl methacrylate  
DCPM: dicyclopentanyl methacrylate  
4EGM: tetraethylene glycol dimethacrylate  
4PGM: tetrapropylene glycol dimethacrylate

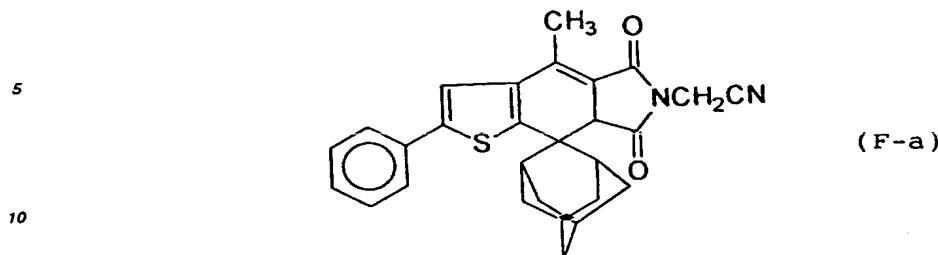
Photochromic compounds

Compound S-a: the spirooxazine compound represented by the formula (S-a):

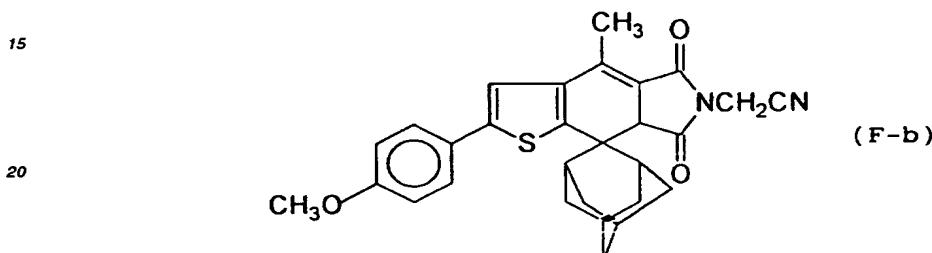


Compound F-a: the fulgimide compound represented by the formula (F-a):

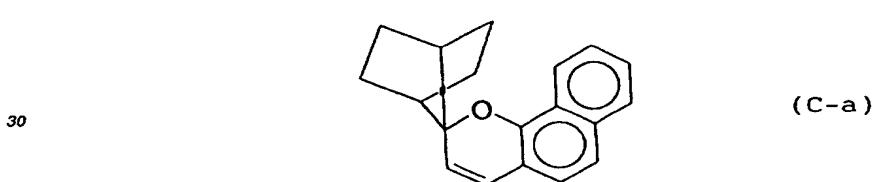




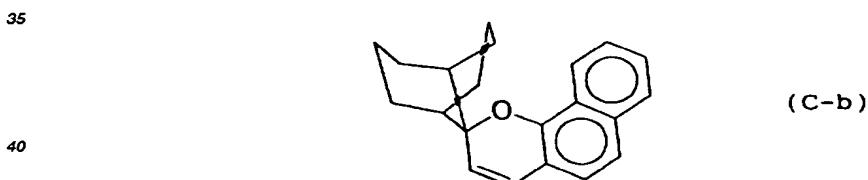
Compound F-b: the fulgimide compound represented by the formula (F-b):



Compound C-a: the chromene compound represented by the formula (C-a):



Compound C-b: the chromene compound represented by the formula (C-b):



The coating compositions used for forming hard coat layers and the primer compositions are prepared in the following manners:

45 Coating composition (a):

50 Twenty third (23) g of gamma-glycidoxypropyl trimethoxysilane, 45 g of colloidal silica dispersed in methanol ("OS-CAL-1132" manufactured by Shokubai Kagaku Kabushiki Kaisha), and 32 g of methyl cellosolve were thoroughly stirred. To this mixture was added 2 g of 0.05 N hydrochloric acid, and the mixture was stirred for 30 minutes. 0.03 g of a silicone-containing surface active agent ("L-7604" manufactured by Nippon Unicar Co., Ltd.) was further added to the mixture, and the resultant was stirred to obtain Coating composition (a).

### Coating compositions (b), (c) and (d):

55 Coating compositions (b), (c) and (d) having a composition shown in Table 5 were respectively prepared in the same manner as in the preparation of Coating composition (a).



**EP 0 708 164 A2**

**Primer composition (a):**

Twenty (20) g of an emulsion of an acryl-styrene copolymer ("Cebian A4710" manufactured by Daicel Chemical Industries, Ltd.), 17 g of water, 70 g of ethyl cellosolve, and 15 g of N, N-dimethylformamide were stirred for 30 minutes.

5 To this mixture was further added 0.03 g of a silicone-containing surface active agent ("L-7604" manufactured by Nippon Unicar Co., Ltd.), and the resultant was stirred to obtain Primer composition (a). **Primer composition (b):**

A primer composition ("Crystal Coat CP-607" manufactured by Nippon ARC Co., Ltd.) was used as Primer composition (b).

**10 Example 1**

A mixture of 45 g of METX, 25 g of PHEMA, 12 g of MMA, 12 g of IBM, 6 g of 4EGM, 0.06 g of Compound F-a, 0.06 g of Compound F-b, 0.065 g of Compound C-a, 0.2 g of a hindered amine light stabilizer ("LA-63" manufactured by ASAHI DENKA KOKYO K.K.), 0.3 g of tridecyl phosphite, 1 g of alpha-methylstyrene dimer, 1 g of glycidyl methacrylate and 1.0 g of t-butyl peroxyneodecanoate were thoroughly stirred at room temperature. The pressure was then reduced to 50 mmHg, and deaeration was conducted for 10 minutes. The composition thus obtained was poured into a mold made of mirror-polished glass, with a gasket made from an ethylene-vinyl acetate copolymer, and maintained at a temperature of 35°C for 10 hours. Thereafter, the temperature was gradually raised from 35°C to 100°C over a period of 7 hours, and the composition was maintained at 100°C for two hours, thereby conducting molding. The lens was taken out from the mold, and heated at 100°C for 2 hours, thereby finishing the lens by annealing treatment.

20 The lens thus produced was evaluated by the following tests. The results were as shown in Table 3.

**Evaluation Tests**

**25 Refraction Index:**

The refraction index of the lens was determined by an Abbe's refractometer, applying D-light of 589.3 nm.

**Saturated Vapor Absorption:**

30 The lens was placed on a discoid plate having a thickness of 5 mm, and allowed to stand at 70°C for 3 days in 100% saturated vapor. An increase in the weight of the lens was measured.

**Heat Resistance:**

35 Tg of the lens under a load of 10 g was measured by a TMA tester.

**Falling Ball Test:**

40 A steel ball was allowed to fall from the height of 127 cm on the center of a lens whose thickness at the center thereof was 1.5 mm. This was repeated five times by using five sheets of the lens. The average weight of the steel balls with which the lenses were broken or cracked was obtained by calculation.

**Bending Test:**

45 The modules of elasticity of the lens was measured in accordance with JIS K7203.

**Shape of Lens:**

50 The curve of the lens at the center thereof was visually observed, and rated in accordance with the following standard:

A: Not curved at all (the difference between the design curvature and the curvature after molding is from 0 to 1%)

B: Slightly curved (the difference is from 1 to 3%)

55 C: Curved a little (the difference is from 3 to 5%)

D: Curved (the difference is from 5 to 10%)

E: Extremely curved (the difference is from 10 to 20%)

F: Unusable (the difference is 20% or more)



## EP 0 708 164 A2

### Example 2

5 A lens was prepared in the same manner as in Example 1, by using a composition consisting of 100 g of the monomers shown in Table 1, 0.12 g of Compound S-a, 0.065 g of Compound C-a, and the same amounts of the ultraviolet stabilizer, the polymerization initiator, the polymerization modifier and the adhesion-imparting agent as in Example 1.

The same tests for evaluation as in Example 1 were carried out to evaluate the lens obtained. The results were as shown in Table 3.

### 10 Examples 3 to 8

15 Lenses were prepared in the same manner as in Example 1, by using compositions each consisting of 100 g of the monomers shown in Table 1, and the same amounts of the photochromic compound, the ultraviolet stabilizer, the polymerization initiator and the polymerization modifier as in Example 1. The same tests for evaluation as in Example 1 were carried out to evaluate the lenses obtained. The results were as shown in Table 3.

### Examples 9 and 10

20 Lenses were prepared in the same manner as in Example 1, by using compositions each consisting of 100 g of the monomers shown in Table 1, 0.12 of Compound S-a, 0.065 g of Compound C-b, and the same amounts of the ultraviolet stabilizer, the polymerization initiator, the polymerization modifier and the adhesion-imparting agent as in Example 1.

25 The same tests for evaluation as in Example 1 were carried out to evaluate the lenses obtained. The results were as shown in Table 3.

### Comparative Example 1

30 A mixture of 100 g of CR 39 (diethylene glycol bisallylcarbonate), 0.06 g of Compound F-a, 0.06 g of Compound F-b, 0.065 g of Compound C-a, and 3 g of diisopropyl peroxydicarbonate were thoroughly stirred. The mixture was then poured into the same mold as in Example 1, and maintained at 45°C for 10 hours, at 60°C for 3 hours, at 80°C for 3 hours and at 95°C for 6 hours for molding. The lens was taken out from the mold, and heated at 120°C for one hour, thereby finishing the lens by annealing treatment.

The lens thus obtained was evaluated by the same methods as in Example 1. The results were as shown in Table 4.

### 35 Comparative Examples 2 to 5

40 Lenses were prepared in the same manner as in Example 1, by using compositions each consisting of 100 g of the monomers shown in Table 2, and the same amounts of the photochromic compound, the ultraviolet stabilizer, the polymerization initiator and the polymerization modifier as in Example 1.

45 The same tests for evaluation as in Example 1 were carried out to evaluate the lenses obtained. The results were as shown in Table 4.

### Example 11

50 The lens prepared in Example 1 was dipped in Coating composition (a), and pulled out at a speed of 20 cm/minute, thereby coating the lens with the composition. The lens was then heated at 130°C for 1.5 hours, thereby drying the coated layer to form a hard coat layer.

55 On the surface of the hard coat layer, an antireflection film (a) was formed by means of vacuum deposition. Specifically, films of  $ZrO_2$  0.13  $\lambda$ / $SiO_2$  0.06  $\lambda$ / $ZrO_2$  0.25  $\lambda$ / $SiO_2$  0.25 (the design wavelength  $\lambda=520$  nm) were successively formed on the lens base made of the photochromic resin, thereby forming an antireflection film.

The photochromic lens thus obtained was evaluated by the following tests. The results were as shown in Table 6.

### Evaluation Tests

### 55 Hard Coat Adhesion:

A test was carried out by the cross-cut tape method in accordance with JIS K5400. The percentage of the hard coat layer remaining on the surface of the lens was indicated by such a score that is given every 10% of the percentage,



**EP 0 708 164 A2**

i.e., when the percentage is from 91 to 100%, the score given is 10, when the percentage is from 81 to 90%, the score given is 9, and so forth.

**Photochromic Color Change Properties:**

5

The lens was placed in a thermoplastic chamber kept at a temperature of 20°C. Light was applied to the lens from a distance of 15 cm by using an artificial sunshine lamp ("XC-100" manufactured by Serick Co., Ltd.) for 5 minutes, whereby the lens was allowed to develop a color. The absorbances at a wavelength shown in Table 6 before and after the color change were referred to as A0 and A5, respectively, and a color density was obtained as the difference between A5 and A0 (A5 - A0).

10

Compound S-a has the maximum absorption wavelength at 595 nm. Further, 580 nm is the maximum absorption wavelength of Compounds F-a and F-b, and 440 nm is that of Compounds C-a and C-b.

15

**Durability in Photochromic Properties:**  
The fatigue life of the lens was measured by a xenon long-life fadeometer "FAL-25Ax-HC" manufactured by Suga Test Instruments Co., Ltd. The fatigue life  $T_{1/2}$  is indicated by a time required for the absorbance at the maximum absorption wavelength of Compound S-a, F-a, F-b or C-a to become 1/2 of the initial (T0) absorbance.

20

It is noted that both the absorbance at T0 and the absorbance at  $T_{1/2}$  are the values obtained by subtracting the absorbance of the lens which is not exposed to light.

**Examples 12 to 18 and Comparative Examples 6 to 10**

25

On the surface of the lenses obtained in Examples 2 to 8 and Comparative Examples 1 to 5, the same hard coat layer as in Example 11, or a hard coat layer shown in Table 5 was provided. On this hard coat layer, antireflection film (a) which is prepared by the same method as in Example 11 or an antireflection film (b) which is prepared by vacuum deposition method was further provided. Thus, lenses of Examples 12 to 18 and Comparative Examples 6 to 10 were respectively obtained. It is noted that the antireflection film (b) shown in Table 6 consists of  $\text{SiO}_2$  0.06  $\lambda/\text{ZrO}_2$  0.13/ $\text{SiO}_2$  0.06  $\lambda/\text{ZrO}_2$  0.25  $\lambda/\text{SiO}_2$  0.25  $\lambda$  (provided that  $\lambda = 520 \text{ nm}$ ) which were successfully provided on the lens base in the mentioned order.

30  
The adhesion to the hard coat layer and the photochromic color change properties of the lens were evaluated by the same methods as in Example 11. The results were as shown in Table 6.

**Example 19**

35

The lens obtained in Example 9 was dipped in Primer composition (a), and pulled out at a speed of 10 cm/minute, thereby coating the lens with the composition. The lens was then heated at 60°C for 0.5 hours to form a primer layer. Coating composition (a) shown in Table 5 was further coated onto this primer layer, and the same antireflection film as in Example 11 was provided thereon to obtain a lens of Example 19.

40

The adhesion to the hard coat layer and the photochromic color change properties of the lens were evaluated by the same methods as in Example 11. The results were as shown in Table 6.

**Example 20**

45

The lens obtained in Example 10 was dipped in Primer composition (b), and pulled out at a speed of 15 cm/minute, thereby coating the lens with the composition. The lens was then heated at 90°C for 0.5 hours to form a primer layer. Coating composition (a) shown in Table 5 was further coated onto this primer layer, and the same antireflection film as in Example 11 was provided thereon to obtain a lens of Example 20.

50

The adhesion to the hard coat layer and the photochromic color change properties of the lens were evaluated by the same methods as in Example 11. The results were as shown in Table 6.

55



## EP 0 708 164 A2

Table 1

Example	Monomer of Formula (I)	Polymerizable Monomers (wt%)				
		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
5 10 15 20 25 30	1 METX 45	PHEMA 25	-	MMA 12	IBM 12	4EGM 6
	2 METX 33	BZMA 32	-	MMA 12	DCPM 15	4EGM 8
	3 METX 70	-	-	EMA 12	DCPM 12	4PGM 6
	4 MPTX 38	BBPE 22	-	EMA 20	IBM 12	4EGM 8
	5 METX 30	PHMA 22	-	MMA 30	IBM 10	4EGM 8
	6 METX 38	PHEMA 22	-	MMA 10	IBM 20	4EGM 5
	7 MPTX 30	BZMA 20	BPE 10	MMA 20	DCPM 15	4EGM 5
	8 METX 30	BZMA 20	BBPE 20	MMA 12	IBM 12	4EGM 5
	9 METX 45	PHEMA 25	-	MMA 12	IBM 12	4EGM 6
	10 METX 33	BZMA 22	-	MMA 32	DCPM 15	4EGM 8

Table 2

Comparative Example	Monomer of Formula (I)	Polymerizable Monomers (wt%)				
		(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
2	-	-	BBPE	EMA	DCPM	4EGM
	-	-	70	12	12	6
3	-	BZMA	BPE	EMA	-	4PGM
	-	32	28	30	-	10
4	-	-	-	NMA	-	4EGM
	-	-	-	60	-	40
5	-	-	-	MMA	IBM	4EGM
	-	-	-	40	30	30



EP 0 708 164 A2

Table 3

Example	Refraction Index	Saturated Vapor Absorption (%)	Heat Resistance (Tg)	Falling Ball Test (g)	Modulus of Elasticity (N·mm <sup>-2</sup> )	Shape of Lens
1	1.562	1.3	113	26	$2.7 \times 10^3$	A
2	1.560	1.0	120	26	$3.0 \times 10^3$	A
3	1.551	1.3	102	26	$2.5 \times 10^3$	B
4	1.574	1.0	98	32	$2.3 \times 10^3$	A
5	1.552	1.5	122	26	$3.1 \times 10^3$	A
6	1.571	0.9	100	30	$2.8 \times 10^3$	A
7	1.565	1.0	95	29	$2.6 \times 10^3$	A
8	1.556	1.2	110	27	$2.9 \times 10^3$	A
9	1.562	1.3	113	26	$2.7 \times 10^3$	A
10	1.560	1.0	120	26	$3.0 \times 10^3$	A

Table 4

Comparative Example	Refraction Index	Saturated Vapor Absorption (%)	Heat Resistance (Tg)	Falling Ball Test (g)	Modulus of Elasticity (N·mm <sup>-2</sup> )	Shape of Lens
1	1.499	2.2	80	34	$1.7 \times 10^3$	A
2	1.562	1.0	120	26	$3.2 \times 10^3$	A
3	1.563	1.1	105	26	$2.5 \times 10^3$	B
4	1.503	2.4	87	31	$3.0 \times 10^3$	A
5	1.507	1.6	95	29	$3.1 \times 10^3$	A

Table 5

Coating Composition (Hard Coat)	Parts by weight				
	b	GTS 15	TMS 7	Ti/Ce 28	MeOH 30
c	GTS 20	Sn/W 20	DOX 30	MeOH 30	
d	GTS 15	CS 30	GDPE 10	MeCe 45	

45

50

55



Table 6

Example	Primer	Hard Coat	Anti-reflection Film	Hard Coat Adhesion (Score)	Photochromic Properties ( $A_{\text{g}} - A_0$ )			Durability in Photochromic Properties ( $T_{1/2\text{h}}$ )		
					440 nm	580 nm	595 nm	440 nm	585 nm	595 nm
11	-	a	a	10	0.64	0.66	-	203	198	-
12	-	a	a	10	0.62	-	0.51	195	-	193
13	-	a	b	10	0.67	0.68	-	209	206	-
14	-	a	b	8	0.63	0.64	-	196	195	-
15	-	b	b	10	0.64	0.65	-	201	197	-
16	-	c	b	10	0.68	0.70	-	200	198	-
17	-	d	a	9	0.60	0.64	-	192	190	-
18	-	b	a	8	0.62	0.63	-	195	188	-
19	a	a	a	10	0.63	0.66	-	201	196	-
20	b	a	a	10	0.62	-	0.53	194	-	197
Comparative Example 6	-	a	a	10	0	0	-	-	-	-
Comparative Example 7	-	a	a	1	0.52	0.53	-	98	93	-
Comparative Example 8	-	a	b	6	0.60	0.62	-	168	166	-
Comparative Example 9	-	a	a	3	0.62	0.63	-	172	167	-
Comparative Example 10	-	a	a	2	0.59	0.61	-	165	162	-



In the table,

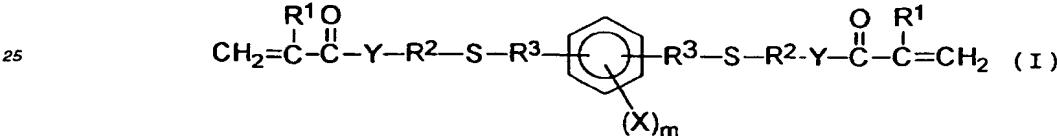
GTS:	gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane
GMDS:	amma-glycidoxypropylmethyldiethoxysilane
TMS:	tetramethoxysilane
Sn/W:	a sol (dispersed in methanol, solid matter: 20%) obtained by coating a lead oxide sol with a composite sol of lead oxide and tungsten oxide
CS:	colloidal silica (dispersed in methanol, solid matter: 30%)
Ti/Ce:	a composite sol of titanium oxide and cerium oxide (dispersed in methanol, solid matter: 20%)
DOX:	1,4-dioxane
GDPE:	glycerol dipolyglycidyl ether
MeOH:	methanol
MeCe:	methyl cellosolve
IPA:	isopropanol

15

### Claims

1. A photochromic composition which is capable of being photochromic resin when polymerized, comprising:  
20

(a) a di(meth)acrylate compound represented by the formula (I):



30

wherein

two R<sup>1</sup>s each independently represent hydrogen or methyl,  
two R<sup>2</sup>s and two R<sup>3</sup>s each independently represent alkylene having 1 to 4 carbon atoms, X represents halogen other than fluorine, two Ys each independently represent oxygen or sulfur, and m is an integer of 0 to 4; and

- 35
- (b) a photochromic compound in such an amount that photochromic properties can be imparted to the photochromic resin.
- 40 2. The photochromic composition according to claim 1, comprising 100 parts by weight of the di(meth)acrylate and 0.01 to 5 parts by weight of the photochromic compound.
3. The photochromic composition according to claim 1, wherein the di(meth)acrylate represented by the formula (I) is one or more selected from the group consisting of the following compounds:

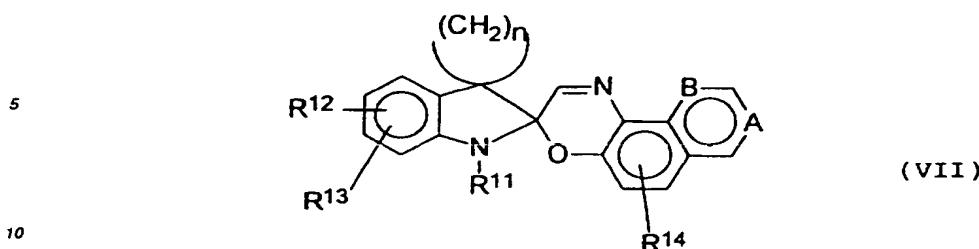
45

p-bis(2-methacryloyloxyethylthio)xylylene,  
p-bis(3-methacryloyloxypropylthio)xylylene,  
p-bis(2-methacryloyloxyethylthioethyl)phenylene, and  
p-bis(3-methacryloyloxypropylthioethyl)phenylene.

50

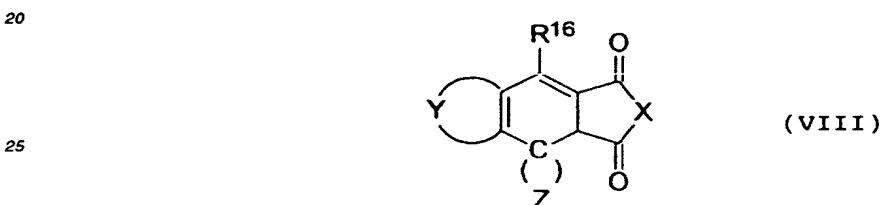
4. The photochromic composition according to any one of claims 1 to 3, wherein the photochromic compound is one or more selected from spirooxazine compounds, fulgide compounds, fulgimide compounds and chromene compounds.
- 55 5. The photochromic composition according to claim 4, wherein the spirooxazine compound is represented by the formula (VII):



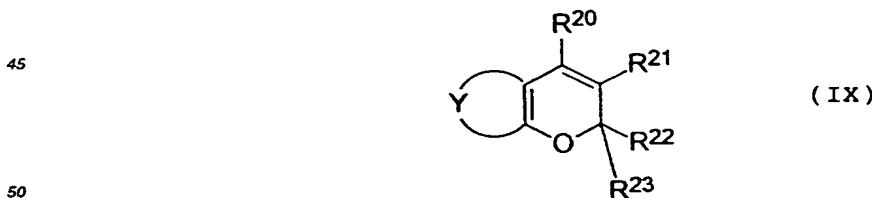


wherein either one of A and B represents N, and the other one represents CH,

n is an integer of 4 to 6,  
 15 R<sup>11</sup> represents hydrocarbon or alkoxy carbonyl alkyl,  
 R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> each independently represent hydrogen, halogen, hydrocarbon, alkoxy, nitro, cyano, halogenoalkyl or alkoxy carbonyl, and  
 R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> each independently represent hydrogen, halogen, hydrocarbon or alkoxy; the fulgide or fulgimide compound is represented by the formula (VIII):



wherein the ring formed with Y represents an aromatic hydrocarbon group which may have a substituent, or an unsaturated heterocyclic group which may have a substituent,  
 30 R<sup>16</sup> represents alkyl, aryl or heterocyclic,  
 the ring formed with Z represents norbornylidene or adamantlylidene, and  
 X represents oxygen, or a group >N-R<sup>17</sup>, >N-A<sup>1</sup>-B<sup>1</sup>-(A<sup>2</sup>)M-(B<sup>2</sup>)N-R<sup>18</sup>, >N-A<sup>3</sup>-A<sup>4</sup>, -A<sup>3</sup>-R<sup>19</sup> or >N-R,  
 in which R<sup>17</sup> represents hydrogen, alkyl or aryl,  
 35 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> and A<sup>3</sup> each independently represent alkylene, alkylidene, cycloalkylene or alkylcycloalkanediyl,  
 B<sup>1</sup> and B<sup>2</sup> each independently represent -O-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-, -C(=O)NH- or -NHC(=O)-,  
 m and n each independently represent 0 or 1, provided that when m is 0, n is also 0,  
 R<sup>18</sup> represents alkyl, naphthyl or naphthylalkyl,  
 A<sup>4</sup> represents naphthyl,  
 40 R<sup>19</sup> represents halogen, cyano or nitro, and  
 R represents cyanoalkyl, nitroalkyl or alkoxy carbonyl alkyl; and  
 the chromene compound is represented by the formula (IX):



wherein R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> each independently represent hydrogen, alkyl, aryl, a substituted amino group or a saturated heterocyclic group, or R<sup>22</sup> and R<sup>23</sup> may form a ring, and  
 the ring formed with Y represents an aromatic ring or an unsaturated heterocyclic ring, in which one or more hydrogen atoms may be substituted by alkyl having 1 to 20 carbon atoms or alkoxy having 1 to 20 carbon atoms.

- 55 6. The photochromic composition according to any one of claims 1 to 5, further comprising a monomer which can be

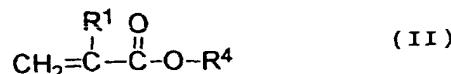


EP 0 708 164 A2

a homopolymer having a refraction index of 1.55 or more.

7. The photochromic composition according to claim 6, wherein the monomer which can be a homopolymer having a refraction index of 1.55 or more is a mono(meth)acrylate compound represented by the formula (II):

5

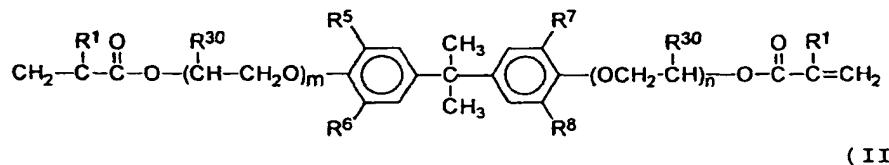


10

wherein R<sup>1</sup> is as defined in the formula (I), and

R<sup>4</sup> represents phenyl, benzyl or 2-phenoxyethyl, or phenyl, benzyl or 2-phenoxyethyl in which hydrogen atoms are partly substituted by halogen other than fluorine; or di(meth)acrylate represented by the formula (III):

15



20

wherein R<sup>1</sup>'s are as defined in the formula (I),

two R<sup>30</sup>'s each independently represent hydrogen or methyl,

25

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> each independently represent hydrogen or halogen other than fluorine, and m and n are such integers that the total of m and n is from 0 to 10.

30

8. The photochromic composition according to claim 7, wherein the mono(meth)acrylate compound represented by the formula (II) is selected from phenyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, 2-phenoxyethyl (meth)acrylate, 1,3,5- tribromophenyl (meth)acrylate and 2-(1',3',5'-tribromophenyl)- oxyethyl (meth)acrylate.

35

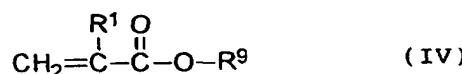
9. The photochromic composition according to claim 7, wherein the di(meth)acrylate compound represented by the formula (III) is 2,2'-bis[4-(methacryloyloxyethoxy)-phenyl]propane or 2,2'-bis[(3, 5-dibromo-4-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propane.

40

10. The photochromic composition according to any one of claims 1 to 9, further comprising a monomer which can be a homopolymer having a refraction index of less than 1.55.

45

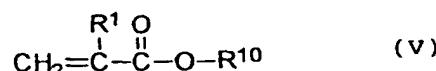
11. The photochromic composition according to claim 10, wherein the monomer which can be a homopolymer having a refraction index of less than 1.55 is a mono(meth)acrylate compound represented by the formula (IV) or (V):



50

wherein R<sup>1</sup> is as defined in the formula (I), and

R<sup>9</sup> represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms, or

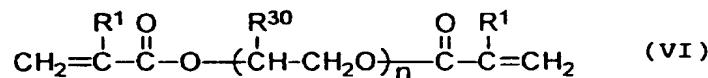


55

wherein R<sup>1</sup> is as defined in the formula (I), and

R<sup>10</sup> represents an alicyclic hydrocarbon group having 5 to 16 carbon atoms; or a di(meth)acrylate compound represented by the formula (VI):





5 wherein R<sup>1</sup>s are as defined in the formula (I),  
R<sup>30</sup> is as defined in the formula (III), and n is an integer of 1 to 10.

- 10 12. A photochromic resin comprising a polymer of the photochromic composition according to any one of claims 1 to 11.  
13. A photochromic lens comprising the photochromic resin according to claim 12.  
14. The photochromic lens according to claim 13, comprising a hard coat layer on the surface thereof.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

